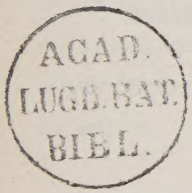
ÜBER KUPFERSALZHYDROXYLAMINVERBINDUNGEN.

DIPLOM-INGENIEUR
FERDINAND SCHWEISGUT.

Über
Kupfersalzhydroxylaminverbindungen.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.



Vorgelegt von
Ferdinand Schweisgut
Diplom-Ingenieur
aus **München.**

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: **26. Juni 1911.**

München.
Buchdruckerei J. B. Grassl, Goethestrasse 12.
1911.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Prof. Dr. Wittstein's chem. Laboratorium zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Leiter und Inhaber des genannten Institutes, Herrn Dr. phil. Wilhelm Sieber, für die liebenswürdige Zuweisung der Arbeit, sowie für das derselben stets entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen zu dürfen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0093

Geschichtliches und Einleitung.

Im Jahre 1865 erschienen die ersten Nachrichten über eine von Lossen entdeckte, neue Stickstoff-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindung [1]). In einem diesbezüglichen Bericht weist er schon auf die Aehnlichkeit dieser neuen Verbindung mit Ammoniak hin und gibt ihr deshalb den Namen Hydroxylamin oder Oxyammoniak.

Ueber die Konstitution dieses Körpers ist ein sehr lebhafter Streit geführt worden, der heute wohl dahin entschieden ist, dass man das Hydroxylamin als ein Ammoniak aufzufassen hat, in dem ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe vertreten ist. Einen wesentlichen Halt erfuhr diese Annahme dadurch, dass es gelungen ist, in einer staunenswerten Mannigfaltigkeit Verbindungen herzustellen, in welchen Metallsalze das Hydroxylamin in Form der freien Base, in Form seiner Salze, oder in beiden Formen enthalten, in denen also eine vollständige Aehnlichkeit mit den Metallammoniak- und Metallammoniumverbindungen herrscht.

Im Nachfolgenden möge über die entsprechenden Arbeiten kurz berichtet sein:

Die erste Metallsalz-Hydroxylaminverbindung beschreibt Lossen, der Entdecker des Hydroxylamins selbst, im Anschluss an eine Arbeit „Ueber die Chlorhydrate des Hydroxylamins", im Jahre 1871 [2]). Er erwärmte wässerige Lösungen

[1]) Zeitschr. f. Ch. 8 Jahrg. Neue Folge I. 551.
Ann. Chem. VI. Suppl. 1868. 220.

[2]) Ann. Chem. 160, 242 (1871).

des Halb = $(NH_2OH)_2$ HCl und Zweidrittelchlorhydrates $3\,NH_2OH \cdot 2\,HCl$ mit Platinchlorür und erhielt, wenn die Lösung hinreichende Konzentration hatte, beim Abkühlen farblose Nadeln von der Zusammensetzung:

$Pt\,(NH_2OH)_4\,Cl_2$, eine Verbindung, die dem ersten Reiset'schen Chorid $Pt\,(NH_3)_4\,Cl_2$ entspricht.[1])

1877 berichtet Meyeringh[2]) über einige neue Doppelsalze des Hydroxylamins und weist zugleich auf die merkwürdige Analogie derselben mit den Alaunen hin. Er stellte sie her, indem er die wässerigen Lösungen der Metallsalze im Verhältnis der zu erwartenden Verbindungen mit den entsprechenden Hydroxylaminsalzen vermischt. So erhielt er:

$$Al_2\,(SO_4)_3 \cdot (NH_2OH)_2\,SO_4H_2 \cdot 24\,H_2O$$
$$Fe_2\,(SO_4)_3 \cdot (NH_2OH)_2\,SO_4H_2 \cdot 24\,H_2O$$
$$Cr_2\,(SO_4)_3 \cdot (NH_2OH)_2\,SO_4H_2 \cdot 24\,H_2O$$
$$MgSO_4 \cdot (NH_2OH)_2\,SO_4H_2 \cdot 6\,H_2O$$

Mit $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $MgCl_2$ und $MnCl_2$ erzielte er keine Resultate. 1888 veröffentlicht Alexander,[3]) der auf Anregung und unter der Leitung Lossen's gearbeitet hatte, eine eingehende Untersuchung über Verbindungen, die sich von einer der Platinammoniakbase $Pt\,(NH_3)_4\,(OH)_2$ entsprechenden Platinhydroxylaminbase $Pt\,(NH_2OH)_4\,(OH)_2$ ableiten, die er dadurch erhielt, dass er das von Lossen schon hergestellte Chorid $Pt\,(NH_2OH)_4\,Cl_2$ mit Alkalien behandelte. Letztere Verbindung erhielt er aber auf anderem Wege, indem er eine wässerige Lösung von Kaliumplatochlorid mit festem Hydroxylamin versetzte. Durch Umsetzung mit den entsprechenden Säuren oder deren Salzen stellte er dann aus der Base folgende Verbindungen her:

$$Pt\,(NH_2OH)_4\,C_2O_4;\ Pt\,(NH_2OH)_4\,SO_4 \cdot H_2O;$$
$$Pt_3\,(NH_2OH)_{1\,3} \cdot (Po_4)_2 \cdot 3\,H_2O.$$

Mit Wasserstoffplatinechlorid oder Kaliumplatochlorid erhielt er aus dem oben erwähnten Chlorid violette Nadeln von der Zusammensetzung: $Pt\,Cl_2\,(NH_2OH)_4 \cdot Pt\,Cl_2$, eine Ver-

[1]) Ann. Chim. et. phys. (3) 11 (1844), 47.
[2]) Ber. 10_2 1940 (1877).
[3]) Ann. Ch. 246 (1888) 239.

bindung, die er mit dem Magnus'schen Salze [1]: $PtCl_2(NH_3)_4 \cdot PtCl_2$ in Parallele setzt. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung des zuletzt genannten Hydroxylaminsalzes auf dem Wasserbade bildete sich die Verbindung $PtCl_2(NH_2OH)_2$, orangefarbene Nadeln, welche er für die der zweiten Reiset'schen Base $Pt(NH_3)_2(OH)_2$ entsprechende Verbindung hielt.

Behandelte er das Chlorid $Pt(NH_2OH)_4Cl_2$ mit Ammoniak, so erhielt er die Verbindung $Pt(NH_2OH)_2(NH_3)_2Cl_2$, welche eine Zwischenstufe zwischen dem Salz der Ammoniak- und der Hydroxylaminbase einnimmt. Unter veränderten Bedingungen gelang es ihm, andere Körper zu gewinnen, deren Bestimmung ihm jedoch nicht so ganz sicher schien. Er erhielt ein braunes, amorphes Pulver $Pt(NH_2OH)_2(OH)_2$ und ein weisses Pulver, welchem er die Zusammensetzung $PtCl(OH)\,4\,NH_2OH \cdot 2\,H_2O$ zuschreibt.

Crismer [2] — 1890 — erwärmte eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit metallischem Zink in Stangenform oder alkoholisches Hydroxylamin mit Chlorzink und erhielt so nach mässigem Konzentrieren auf dem Wasserbad Kristalle von der Zusammensetzung

$$ZnCl_2 \cdot 2\,(NH_2OH).$$

Aehnlich erhielt er $CdCl_2 \cdot 2\,(NH_2OH)$ und $BaCl_2 \cdot 2\,(NH_2OH)$ durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die betreffenden Karbonate. Mit anderen Metallchloriden, wie den Chloriden von Eisen, Kobalt, Nickel, Calcium und Magnesium bekam er jedoch nur amorphe Produkte. Lobry de Brujn [3] — 1892 — verfuhr so, dass er Metallchloride in flüssigem Hydroxylamin auflöste. Beim Kristallisieren erhielt er Körper wie: $BaCl_2 \cdot 2\,(NH_2OH)$; $CdCl_2 \cdot 2\,(NH_2OH)$, zu welchen Crismer schon auf anderem Wege gekommen war. Im Jahre 1894 erscheint eine Arbeit von Goldschmidt und Syngros [4]:

„Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallkarbonaten".

---

[1] Pogg. Ann. 14 (1828), 242.
[2] Bull. soc. chim. (3) 3, 114, 6, 793.
[3] Chem. Centr. 1892_2 210.
[4] Ztschr. f. anorg. Chem. 5, 129.

Sie machten die Beobachtung, dass beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Zinkchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat mit einer zur Neutralisation des gesamten Chlors ausreichenden Menge Sodalösung eine weisse Fällung entsteht, wenn durch die Flüssigkeit ein Luft- oder Wasserstoffstrom geleitet wird. Der weisse Niederschlag ist $ZnCO_3 \cdot 2(NH_2OH)$.

Ebenso erhielten sie $4\,MnCO_3 \cdot 3(NH_2OH) \cdot 2\,H_2O$.

Mit Cadmiumchlorid dagegen erhielten sie $CdCl_2 \cdot 2(NH_2OH)$, ohne dass ein Durchleiten von Luft notwendig gewesen wäre. Dass in diesem Falle nicht das Karbonat entstand, führen die Autoren darauf zurück, dass die Kadmiumsalze in wässeriger Lösung viel weniger dissoziiert sind, als die Zinksalze. Mit Eisenchlorür erhielten sie einen schwarzen, leicht veränderlichen Niederschlag, den sie, seiner qualitativen Zusammensetzung entsprechend, als Bihydroxylaminferrokarbonat von der Formel $FeCO_3 \cdot 2(NH_2OH)$ ansehen.

Mit Nickelchlorür erhielten sie je nach der Dauer des Luftdurchleitens Substanzen von verschiedener Färbung und verschiedener Zusammensetzung.

z.B. $2Ni(OH)_2 \cdot 4NiCO_3 \cdot 5(NH_2OH) \cdot 7\,H_2O$ schwach gelbgrün.

$2Ni(OH)_2 \cdot 4NiCO_3 \cdot 6(NH_2OH) \cdot 6\,H_2O$ blassgrün.

Ein ähnliches Verhalten zeigte Kobaltchlorür. Aus den Lösungen der Calcium-, Magnesium-, Blei- und Zinnsalze erhielten sie keine Niederschläge.

Gleichzeitig mit Goldschmidt und Syngros beschäftigt sich W. Feldt[1]) mit der Darstellung von Metallsalzhydroxylamin-Verbindungen. Er erwärmt wässerige Lösungen von Metallchloriden in einer Wasserstoffatmosphäre mit salzsaurem Hydroxylamin bezw. alkoholischem Hydroxylamin und erhält so die Verbindungen:

$CoCl_2 \cdot 2(NH_2OH)$; $CoSO_4 \cdot (NH_2OH) \cdot H_2O$

deren Darstellung Goldschmidt und Syngros nicht gelungen war. Ferner:

$MnCl_2 \cdot 2(NH_2OH)$; $MnSO_4(NH_2OH) \cdot H_2O$.

Freies alkoholisches Hydroxylamin fällte aus einer wässerigen Lösung von Kobaltchlorid einen zunächst rosafarbenen,

[1]) Ber. 27. 401.

nach kurzer Zeit unter Sauerstoffaufnahme sich dunkelbraun färbenden Niederschlag von der Zusammensetzung $CoOCl \cdot 2(NH_2OH)$. Bei tropfenweisem Zusatz von alkoholischer Salzsäure zu der Suspension des obigen Körpers in Alkohol erhielt er eine dem Luteokobaltchloridammoniak entsprechend zusammengesetzte Verbindung von der Formel $CoCl_3 \cdot 6\,NH_2OH$ in goldgelben bis broncefarbenen Nadeln. Durch Umsetzung mit Ammoniumoxalat erhielt er den Körper $(Co(NH_2OH)_6)_2(C_2O_4)_3$.

Versuche, Additionsprodukte von Hydroxylamin mit Kupfer- und Quecksilbersalzen zu gewinnen, ergaben keine greifbaren Resultate. Das Kupfer lieferte Substanzen von zu grosser Zersetzlichkeit, Quecksilbersalze wurden sofort völlig reduziert.

1898 kann Jannasch[1]) über eine quantitative Trennung des Quecksilbers von Nickel resp. Kobalt berichten. Er führt sie so aus, dass er die schwach weinsaure Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, wobei metallisches Quecksilber ausfiel und eine dunkelblaue Lösung erhalten wurde, die alles Nickel enthielt.

Schon ein Jahr später beschreibt Uhlenhuth[2]) eine Nickelverbindung $NiSO_4 \cdot 6(NH_2OH)$, die er dadurch erhielt, dass er zu einer kalt gesättigten Lösung von Nickelsulfat die reine Base in geschmolzenem Zustande gab. Die grüne Farbe der Nickelsalzlösung ging dabei in Blau über und dann in Rot. Aus der Lösung schied sich nach einem Tag, besonders auf Zusatz weniger Tropfen Alkohol das obige Nickelsalz in schönen roten Kristallen ab. Beim Erhitzen erlitt die Verbindung den angegebenen Farbenwechsel in umgekehrter Richtung.

Vom gleichen Verfasser[3]) ist eine Arbeit über Platinhydroxylaminverbindungen, die in Uebereinstimmung steht mit der Eingangs aufgeführten Veröffentlichung Alexanders.

Uhlenhuth erhält die Platinhydroxylaminbase $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$ aus Wasserstoffplatinchlorid und freiem Hydro-

[1]) Ber. 1898_2 2385.
[2]) Ann. 307, 332.
[3]) Ann. 311, 120

xylamin. Durch Lösen dieser Base in den entsprechenden verdünnten und erwärmten Säuren bekam er das Sulfat, das Chlorid und das Nitrat, welches Alexander nicht erhalten hatte. Versetzte er die Lösung der Base mit Platinchlorid, so fiel ein blauviolettes Salz von der Zusammensetzung $Pt(NH_2OH)_2Cl_2$ aus. Beim Eindampfen des Filtrates davon bis zur Hälfte kristallisierte ein gelbes Salz aus, dem die Formel $Pt(NH_2OH)_2Cl_2$ zukommt. Er versetzte ferner die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, wobei sich in blauen Nadeln ein Salz abschied, das die gleiche prozentische Zusammensetzung hat, wie die gelbe Verbindung.

Während es Feldt nicht gelang, Verbindungen von Hydroxylamin mit Quecksilbersalzen zu erhalten, konnte Adams[1]) 1902 über eine Reihe solcher Körper berichten, die neben Quecksilberchlorid das Hydroxylamin sowohl in freier Form, als auch in Form des Hydroxylaminsalzes enthalten.

Die Darstellung dieser Körper gelang ihm dadurch, dass er durch starke Abkühlung auf (-10^0) C. den Reaktionsverlauf so weit mässigte, dass keine Reduktion des Quecksilbersalzes eintreten konnte. Das Quecksilber führte er in Form von Quecksilbersalz oder Quecksilberoxyd in die Reaktion ein und liess darauf freies Hydroxylamin bezw. Hydroxylaminsalz einwirken, aus dem das Metalloxyd die Säure frei machte, unter Bildung von Merkurisalz, während sich das entstandene Hydroxylamin anlagerte. Auf diese Weise erhielt er die Körper:

$HgCl_2 \cdot 2(NH_2OH)$; $HgCl_2 \cdot (NH_2OH \cdot HCl)$; $HgCl_2 \cdot 2(NH_2OH) \cdot 2NH_2OH \cdot HCl$; $HgCl_2 \cdot 2NH_2OH(NH_2OH)_2HCl$; $2HgCl_2 \cdot 5(NH_2OH \cdot HCl)$; $HgSO_4 \cdot 2(NH_2OH) \cdot H_2O$; $HgBr_2 \cdot 2(NH_2OH) \cdot 2(NH_2OH \cdot HBr)$.

Ausserdem gewann er aus Cadmiumbromid und Cadmiumjodid durch Kombination mit der freien Hydroxylaminbase die Verbindungen $CdBr_2 \cdot 2(NH_2OH)$ und $CdJ_2 \cdot 2(NH_2OH)$. Eine der letzteren entsprechende Quecksilberverbindung konnte er nicht erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. J. 28, 198; Chem. Centr. (1902) II 1030

In Vervollständigung der vorhandenen Angaben über Verbindungen des Hydroxylamins mit Salzen zweiwertiger Metalle, hatte Antonow[1]) eine Reihe von Additionsverbindungen mit Chloriden des Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum dargestellt.

Er ging in ähnlicher Weise wie Adams von den Metalloxyden aus, die er mit wässerigen Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat erwärmte, die das Salz im Verhältnis der zu erwartenden Verbindungen enthielten. Zu den heiss filtrierten Lösungen gab er dann Alkohol und liess kristallisieren.

Auf diese Weise erhielt er folgende Doppelsalze:

$MgCl_2 \cdot 2\,NH_2OH_2 \cdot 2\,H_2O$ in deutlichen Kristallen. Ebenso: $2\,CaCl_2 \cdot 3\,NH_2OH \cdot 6\,H_2O$ in sehr kleinen Nadeln und ohne Alkoholzusatz. $2\,CaCl_2 \cdot 5\,NH_2OH \cdot 4\,H_2O$ in nicht hygroskopischen Prismen.

Gemische äquivalenter Mengen von CaO und $NH_2OH \cdot HCl$ mit wechselnden Mengen von $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ lieferten: $CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 2\,H_2O$ in sehr kleinen Kristallen und $CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot H_2O$ in grossen Prismen. Aus den Mutterlaugen dieser letzten Verbindung wurden durch Alkohol abgeschieden:

$CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$ in grossen nicht hygroskopischen Kristallen und $4\,CaCl_2 \cdot NH_2OH\ 20\,H_2O$ in langen Nadeln. Bei ungenügenden Mengen CaO resultierte: $CaCl_2 \cdot 3(NH_2OH\ HCl)$.

Ferner wurden auf ähnliche Weise erhalten:

$SrCl_2 \cdot 5(NH_2OH) \cdot 2\,H_2O$; und $SrCl_2 \cdot 9(NH_2OH) \cdot 3\,HCl \cdot H_2O$; wie auch $BaCl_2 \cdot (NH_2OH) \cdot H_2O$.

Werner und Berl[2]) geben 1905 zur Darstellung der von Feldt bereits entdeckten Hexahydroxylaminkobaltiverbindungen vom Typus $(Co(NH_2OH)6X_3$ einen Weg an, der eine weit bessere Ausbeute liefert, wie der von Feldt eingeschlagene. Sie fanden, dass die meisten Ammoniak- und Aminkobaltiverbindungen in alkalischer Lösung beim Ansäuern Hexahydroxylaminkobaltiverbindungen liefern. Am besten eignete sich hiezu das Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid. Aus der wässerigen Lösung von Hexahydroxylaminkobaltichlorid

---

[1]) Journ. russ. phys. Ges. 37, 476; Chem. Centr. 1905/II 810.

[2]) Ber. 38 (1905), 893.

erhielten sie dann durch Umsetzen mit den entsprechenden Säuren oder deren Kalium- oder Ammoniumsalzen die Verbindungen:

$(Co(NH_2OH)_6)Br_3$; $(Co(NH_2OH)_6)_2 \cdot (C_2O_4)_3$

welche auch von Feldt erhalten worden. Ferner: $(Co(NH_2OH)_6)(NO_3)_3$ und das Sulfat: $(Co(NH_2OH)_6)_2 \cdot (SO_4)_3$.

Das Cyanid konnten sie wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht zur Analyse bringen.

Diese Verbindungen zeigen, wie die von Lossen, Alexander und Uhlenhuth dargestellten Platinverbindungen komplexen Charakter.

Wenn wir die Arbeitsweisen selbst näher betrachten, die zur Herstellung dieser zahlreichen Verbindungen geführt haben, so sehen wir, dass sich drei Methoden herausschälen lassen, die je nach den Umständen mit einander kombiniert wurden.

1. Einwirkung von freiem Hydroxylamin oder Hydroxylaminsalz auf ein Metallsalz.
2. Einwirkung des Hydroxylaminsalzes auf ein Metalloxyd oder Metallkarbonat.
3. Einwirkung des Metalles auf Hydroxylaminsalz.

Von diesen drei Wegen wurden die ersten zwei am häufigsten angewandt, während wir merkwürdigerweise den dritten nur ein einzigesmal verwendet finden, von Crismer, der metallisches Zink in Stangenform auf das Chlorhydrat des Hydroxylamins einwirken liess.

Es ist ein Verdienst Sieber's, diesen Weg in neuerer Zeit aufgegriffen und einer eingehenden Würdigung unterzogen zu haben, wobei es ihm weniger darauf ankam, neue Verbindungen, die zu dieser Körperklasse gehören, darzustellen, als vielmehr den interessanten Reaktionsmechanismus in seinen Einzelheiten zu studieren und gleichzeitig zu prüfen, in wieferne diese Reaktion allgemeiner Anwendung fähig sein würde.

Der Beweggrund dazu war die gelegentliche Beobachtung, dass beim schwachen Erwärmen eines Gemisches von feingepulvertem Zink und festem salzsauren Hydroxylamin unter heftiger Gasentwicklung eine äusserst lebhafte Reaktion eintritt. Ebenso stürmisch war sie, wenn das Hydroxylaminsalz in wässeriger oder alkoholischer Lösung verwendet worden

war. Da das Zink aber schon von Crismer in seinem Verhalten zu Hydroxylaminchlorhydrat untersucht worden war, so wurden nunmehr Magnesium und Cadmium in fein verteiltem Zustand zur Einwirkung gebracht. Beide Metalle reagierten beim Erwärmen mit festem Hydroxylaminchlorhydrat unter Gasentwicklung. In dem Gase war Ammoniak nachzuweisen. Auf eine wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wirkte pulverförmiges Magnesium so heftig ein, dass die Temperatur der Lösung augenblicklich auf 90—100° C stieg, wobei in dem entwickelten Gas wiederum Ammoniak nachzuweisen war. Die Lösung enthielt Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid. Bei einem zweiten Versuch wurde unter Kühlung gearbeitet und es gelang dadurch den Reaktionsverlauf so zu mässigen, dass aus der filtrierten, mit Alkohol versetzten Lösung ein Hydroxylaminkörper von der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2H_2O$ in Kristallen erhalten werden konnte.

Dasselbe Resultat zeitigte ein anderer Versuch, bei dem man ohne Kühlung arbeitete und als Lösungsmittel für das Hydroxylaminsalz Alkohol verwendete.

Metallisches Cadmium reagierte nicht so heftig wie das Magnesium. Es war im Gegenteil zur Beendigung der Reaktion ein Erwärmen auf dem Wasserbade notwendig. Aber auch hier wurde ein Hydroxylaminkörper $CdCl_2 \cdot 2NH_2OH$ erhalten.

Die eben mitgeteilten Beobachtungen waren nun für Sieber die Veranlassung, diese Art der Versuchsanordnung planmässig auf die verschiedensten Metalle auszudehnen, um, wie bereits erwähnt, ein Urteil darüber zu erlangen, ob und wie weit diese Reaktion allgemeiner Anwendbarkeit fähig sei.

Es sind ausser den vorerwähnten Metallen Zink, Cadmium und Magnesium auf Anregung und unter Leitung Sieber's eine Reihe anderer Metalle in ihrem Verhalten nicht nur zum Chlorhydrat des Hydroxylamins, sondern auch in ihrem Verhalten zu anderen Hydroxylaminsalzen, wie Sulfat, Oxalat, Phosphat studiert worden. Es sind dies die Metalle: Kupfer, Quecksilber, Silber, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom.

Die diesbezüglichen Arbeiten sind zum Teil veröffentlicht. Es gelang auf diesem Wege zu Hydroxylaminkörpern zu kommen, die nach den bisherigen Methoden nicht hergestellt

werden konnten. Insbesondere beim Nickel[1]) gelang es, eine grosse Anzahl wohldefinierter Verbindungen zu erhalten, die teilweise sehr kompliziert zusammengesetzt sind. Es sind dies die Körper:

$NiCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 3NH_4Cl \cdot H_2O$
$NiCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 4NH_4Cl \cdot 2H_2O$
$NiCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 5NH_4Cl \cdot 6H_2O$
$NiCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 3NH_2OH \cdot HCl \cdot 2NH_4Cl$
$2NiCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 4NH_4Cl \cdot 5H_2O$
$2NiCl_2 \cdot 3NH_2OH \cdot 5NH_4Cl \cdot 4H_2O$
$NiCl_2 \cdot 4NH_2OH \cdot 16NH_2OH \cdot HCl.$

Auf zwei Arbeiten möge hier noch näher eingegangen werden, weil sie für die in vorliegender Arbeit niedergelegten Versuche ausschlaggebend waren. Es sind das die Abhandlungen „Ueber die Einwirkung von Kupfer, Quecksilber, Silber und Eisen[2]) auf Hydroxylaminsalze“ und „Ueber die Einwirkung von metallischem Kobalt[3]) auf Hydroxylaminsalze“.

Die Versuche mit Kupfer, Quecksilber, Silber und Eisen schienen deshalb von Interesse, weil unter den bisher dargestellten Verbindungen des Hydroxylamins sich nur wenige befanden, die mehrere Wertigkeitsstufen besitzen. Es war also zu erwarten, dass das Reduktionsvermögen des Hydroxylamins zur Geltung kommen werde, dass also sekundäre Vorgänge eintreten werden, wodurch ein intermediär gebildeter Hydroxylaminkörper zerstört wird. Ausserdem hatten die angewandten Metalle grosse Verwandtschaft zum Ammoniak, so dass dieses, während der Reaktion gebildet, sich sofort zu stabileren Produkten anlagern konnte. Diese Erwartung bestätigte sich auch, indem es nicht gelang, bei den genannten Metallen einen Körper zu isolieren, der einen Hydroxylaminrest enthielt. Silber und Quecksilber konnten trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen auch bei sehr langer

---

[1]) Ueber die Einwirkung von metall. Nickel auf Hydroxylaminsalze. Inaug. Dissert. Michel. Giessen 1909.

[2]) Ueber die Einwirkung von Kupfer, Eisen, Quecksilber und Silber auf Hydroxylaminsalze. Inaug. Dissert. E. Spiegel, Erlangen 1910.

[3]) Ueber die Einwirkung von Kobalt auf Hydroxylaminsalze und zur Kenntnis von Platin und Gold. Inaug. Dissert. Obermaier, Erlangen 1910.

Dauer der Einwirkung nicht in Reaktion gebracht werden. Kupfer und Eisen reagierten, lieferten aber unter Zerstörung des Hydroxylamins nur Additionsprodukte mit Ammoniak und Chlorammonium. Die Resultate sind kurz folgende:

Kupfer und festes Hydroxylaminchlorhydrat reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig miteinander unter Wärme- und Gasentwicklung. Es bildet sich Kupferchlorür, Kupferchlorid, Ammoniumchlorid.

In wässeriger Lösung wurde erhalten:

Kupferchlorür, Kupferoxychlorid $CuCl_2 \cdot 3\,CuO \cdot 3\,H_2O$ und Kupferammoniumchlorid $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$.

In alkoholischer Lösung wurden folgende 6 Körper zum erstenmale isoliert:

$Cu_2Cl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$
$2\,Cu_2Cl_2 \cdot 4\,NH_4Cl \cdot 2\,NH_3$
$CuCl_2 \cdot NH_3 \cdot NH_4Cl$
$2\,(CuCl_2 \cdot 2\,NH_3) \cdot NH_4Cl$
$3\,(CuCl_2 \cdot 2\,NH_3) \cdot 2\,NH_4Cl$
$3\,(CuCl_2 \cdot 2\,NH_3) \cdot NH_4Cl$.

Kupfer und Hydroxylaminsulfat reagieren erst beim Erwärmen; ebenso Kupfer und Hydroxylaminphosphat.

Ersteres gab in wässeriger Lösung und in alkoholischer Lösung:

$$CuSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$$

Letzteres wegen der praktischen Unlöslichkeit des Phosphates in Alkohol nur in wässeriger Lösung verwendet, gab Phosphate wechselnder Zusammensetzung.

Kupfer und freies Hydroxylamin gaben Kupferoxydammoniak, aus dem beim Lösen in verdünnten Säuren und fraktionierte Kristallisation die betreffenden Kupferammoniumsalze erhalten wurden. Z. B. $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$ und $CuSO_4\,(NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$. Eisen und festes Hydroxylaminchlorid bezw. sulfat und phosphat reagieren erst beim Erwärmen. In wässeriger Lösung wurden die Körper $FeCl_3 \cdot 2\,NH_4Cl$ und $FeSO_4\,(NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$, Mohr'sches Salz erhalten.

Eisen und Hydroxylaminphosphat in wässeriger Lösung und alkoholischer Lösung wirken nicht aufeinander ein. Eisen

und Chlorhydrat in alkoholischer Lösung gaben $FeCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$. Es entsteht also Eisenchlorürsalmiak, während bei Einwirkung von Eisen auf Hydroxylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung das Eisen in dreiwertiger Form vorhanden ist. Eisen und freies Hydroxylamin gaben, wie vorauszusehen war, ein negatives Ergebnis.

Auch bei den Arbeiten Obermaiers haben sich erhebliche Schwierigkeiten bei der Herstellung eines Kobalthydroxylaminkörpers ergeben.

Festes Hydroxylaminchlorhydrat und metallisches Kobalt lieferten Kobaltchlorid und Ammoniumchlorid.

Arbeitete er in wässeriger Lösung, so erhielt er einen wasserunlöslichen Körper, der sich bei der quantitativen Analyse als Kobaltoxychlorid von der Formel $CoCl_2 \cdot 3\,CoO \cdot 3\,{}^1/_2 H_2O$ [1]) erwies.

In Lösung war Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid.

Dabei war es gleichgiltig, ob er bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedetemperatur des Wassers arbeitete.

Dasselbe Resultat erzielte er, wenn er unter den gleichen Temperaturbedingungen gewöhnlichen 96%igen Alkohol als Lösungsmittel für das Hydroxylaminsalz benützt hatte. Verwendete er dagegen absoluten Alkohol als Lösungsmittel, so konnte er den Körper $CoCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$ isolieren, neben Kobaltochlorid und Ammoniumchlorid, wobei die Erhöhung der Temperatur eine wesentliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkte.

Durch Auflösen des oben erwähnten Kobaltoxychlorides in einer überschüssigen Hydroxylaminchlorhydratlösung bei Siedehitze und Konzentrieren der Lösung erhielt er ebenfalls den Körper $CoCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$.

Bei Verwendung von Hydroxylaminsulfat schieden sich beim Erkalten der Lösung kurze, dicke Kristallnadeln von rosenroter Farbe ab. Sie hatten die Zusammensetzung:

$$CoSO_4 \cdot NH_2OH \cdot H_2O.$$

Versuche mit Hydroxylaminoxalat, Hydroxylaminphosphat, und Kobaltoxychlorid mussten wieder aufgegeben werden, weil sich wegen der praktischen Unlöslichkeit der beiden Komponenten in Alkohol zu grosse Schwierigkeiten für die Reinigung des Körpers ergaben.

[1]) Monatsh. f. Ch. 5 (1884), 432.

Es ist leicht einzusehen, dass die letzteren Versuche ganz neue Aussichten eröffneten, um zu Hydroxylaminverbindungen bei solchen Metallen zu gelangen, bei denen die bisher eingeschlagenen Wege nicht zum Ziele führen, vorausgesetzt natürlich, dass sie basische Salze bilden.

Da dies beim Kupfer in hohem Masse der Fall war, so wurde ein weiterer Schritt auf dem neugefundenen Wege sofort gemacht, indem man das dem Kobaltoxychlorid entsprechende Kupfersalz in Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat bezw. sulfat löste. Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Die Hydroxylaminsalze lösten zwar das Oxychlorid mit grüner Farbe, doch trat bei dem Chlorid sofort, bei dem Sulfat nach kurzer Zeit auch bei sorgfältiger Kühlung mit Eis Gasentwicklung und Entfärbung der Lösung ein. Dies war jedoch nicht der Fall beim Oxalat, wobei man die Verbindung

$$2\,Cu(Co_2)_2 \cdot 4\,NH_2OH \cdot C_2O_4H_2 \cdot 4\,H_2O$$

erhielt, die einzige Kupfersalz-Hydroxylaminverbindung, die bis jetzt dargestellt worden ist. Die Verbindung ist in hohem Grade zersetzlich; schon Aethylalkohol, mehr noch Methylalkohol bewirken bei leichtem Erwärmen Zerfall in eine undurchsichtige grünlich-weisse Substanz. Trocken aufgehoben war sie beständig; doch zeigten nach einmonatlichem Stehen weissliche, undurchsichtige Flecken den beginnenden Zerfall an. Wenn auch der neue Weg zur Darstellung von Hydroxylaminverbindungen mit Hilfe der basischen Salze in Bezug auf das Kupfer nur zu einem bedingten Resultat geführt hat, so wurden trotzdem weitere Versuche in dieser Richtung unter den verschiedensten Abänderungen der Versuchsbedingungen unternommen, da es nicht einzusehen ist, dass gerade beim Kupfer beständige Hydroxylaminverbindungen nicht darstellbar sein sollen. Bildet doch auch das Kupfer eine grosse Zahl Ammoniak und Ammoniumchloriddoppelverbindungen, wie andere Metalle, die aber trotzdem auch eine grosse Zahl beständiger Hydroxylaminverbindungen liefern, was mit der Analogie des Hydroxylamins mit dem Ammoniak vollkommen in Einklang steht.

Vorliegende Arbeit ist das Resultat dieser Untersuchungen.

I. TEIL.

A. Kupferoxychlorid und salzsaures Hydroxylamin.

Das Hydroxylaminchlorhydrat war von Kahlbaum bezogen. Es wurde in 0,2775 gr des trockenen Salzes das Chlor bestimmt und 0,5695 gr Chlorsilber zur Wägung gebracht. Die Menge des als Verunreinigung vorhandenen Salmiaks berechnet sich hieraus zu 2,09 %.

Da nach V. Meyer[1]) eine bis zu 10% gehende Beimischung von Ammoniumchlorid zu Hydroxylaminsalz für die meisten Umsetzungen des letzteren keine Bedeutung besitzt, so wurde ein Umkristallisieren aus Alkohol unterlassen. Das basische Kupferchlorid war nach Habermann[2]) durch Fällung einer neutralen, konzentrierten Kupferchloridlösung mit stark verdünnter Ammoniaklösung bei Siedehitze hergestellt worden. Der Körper wurde nach dem Auswaschen bei Wasserbadtemperatur getrocknet und analysiert.

Es gaben:

0,1566 gr Substanz 0,1098 gr Chlorsilber. — 16,69% Cl.
0,1370 „ „ 0,0925 „ „ — 16,64% „

Ferner:

0,2208 gr Substanz 0,1638 gr Kupferoxyd. — 59,27% Cu.
0,1625 „ „ 0,1207 „ „ — 59,38% Cu.

Diese Werte decken sich am besten mit den für die Formel $CuCl_2 \cdot 3\,CuO \cdot 3\,H_2O$ berechneten: Cu = 59,48% Cl = 16,62%.

[1]) Ber. 15, 2789.
[2]) Monatsh. f. Chem. (1884) 5, 432.

Einwirkung von Kupferoxychlorid auf eine wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur.

5 gr salzsaures Hydroxylamin wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ccm destilliertem Wasser von Zimmertemperatur in Lösung gebracht. In diese Lösung wurde dann eine kleine Portion des Kupfersalzes eingetragen. Dieses wird beim kräftigen Schütteln verhältnismässig rasch aufgenommen. Lässt man das Kupfersalz ruhig in der Lösung liegen, so wird es weiss und geht erst dann langsam, rascher beim Schütteln in Lösung, verbunden mit einer kaum merklichen Gasentwicklung. Die Lösung nimmt alsbald eine schwache Blaufärbung an, welche mit dem Fortschreiten der Reaktion an Kraft zunimmt. Mit dem Eintragen des Kupferoxychlorides wurde so lange fortgefahren, bis dieses unangegriffen in der Flüssigkeit verblieb. Es waren dann etwa 4,5 gr Kupfersalz verbraucht worden, so dass also auf 1 Mol des Kupferoxychlorides 8 Verbindungsgewichte des Hydroxylaminsalzes trafen. Auffällig war, dass während des Versuches ein mehrmaliger Farbenumschlag der Lösung von blau in grün und umgekehrt stattfand. Die aufsteigenden Gasblasen auf saure oder alkalische Reaktion zu prüfen, war wegen der geringen Menge unmöglich. Ehe man an eine Untersuchung und Verarbeitung der Reaktionsprodukte schreiten konnte, musste die Lösung vom unangegriffenen Kupfersalz befreit werden. Diese Operation gestaltete sich insoferne zeitraubend, als eine blosse Filtration nicht zum Ziele führte, weil das fein verteilte Kupferoxychlorid immer teilweise mit der Flüssigkeit durchs Filter ging. Durch abwechselndes Filtrieren und Absitzenlassen der trüben Flüssigkeit konnte schliesslich klares Filtrat erhalten werden, welches sauer reagierte. Ein Probe desselben, mit Sodalösung versetzt, zersetzte diese unter Kohlensäuregasentwicklung und Bildung eines hellblauen Niederschlages, der zunächst beim Schütteln wieder in Lösung ging und erst beim Uebersättigen mit Sodalösung dauernd blieb. Beim Erhitzen verwandelte sich der Niederschlag in schwarzes Kupferoxyd. Hydroxylamin war also nicht mehr vorhanden. Dagegen musste die Lösung salpetrige Säure enthalten, was sich aus dem oben

erwähnten Verhalten der Lösung und daraus ergab, dass Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde. Ammoniak war ebenfalls vorhanden, wie sich durch längeres Kochen einer Probe der Lösung mit überschüssiger Natronlauge ergab; doch rührte diese Ammoniakreaktion wohl von dem Ammoniumchlorid her, das von Anfang an in dem salzsauren Hydroxylamin als Verunreinigung enthalten war. Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es blieb ein braun gefärbter Rückstand zurück, der beim Stehen an der Luft, wohl in Folge von Wasseraufnahme, eine einheitliche, blaugrüne Farbe annahm. Er wurde pulverisiert und mit 96%igem Alkohol ausgekocht. Die sich ausscheidenden Kristalle wurden abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Aether kurz nachgewaschen. Sie stellten lange, rechtwinkelige, vierseitige zugespitzte Nadeln von blauer Farbe dar und enthielten nur Kupfer in der zweiwertigen Form und Chlor. Sie wurden im Trockenschranke bei 105° getrocknet — wobei sie unter Kristallwasserverlust chamoisbraune Farbe annahmen — und der quantitativen Analyse unterworfen.

0,1228 gr Substanz ergaben 0,2608 gr AgCl
gefunden Cl = 52,59% berechnet: Cl 52,59%
0,2046 gr Substanz ergaben 0,1214 gr CuO
gefunden Cu = 47,46% berechnet: Cu 47,41%.

Daraus berechnet sich das Atomverhältnis Cu : Cl = 1 : 2

Die Kristalle waren also Kupferchlorid, wofür auch Kristallform, Löslichkeit und sonstiges Verhalten sprachen.

Einwirkung von Kupferoxychlorid auf Hydroxylaminchlorhydrat in Lösung von gewöhnlichem Aethylalkohol bei Zimmertemperatur.

5 gr Hydroxylaminsalz wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 150 ccm 96%igem Alkohol in Lösung gebracht und in genau derselben Weise wie beim vorhergehenden Versuch mit Kupferoxychlorid versetzt. Die Reaktion verlief etwas langsamer und die Lösung hatte bei dieser Versuchsanordnung zu Anfang eine schwach gelbe Farbe angenommen, die während des Reaktionsverlaufes dunkler und schliesslich über hellgrün in ein

dunkles Grün überging. Ein Farbenumschlag der Lösung war hier nicht zu bemerken. Die Gasentwicklung war, wie beim ersten Versuch, sehr schwach.

Die Untersuchung der Reaktionsflüssigkeit ergab das gleiche Resultat wie beim ersten Versuch.

Der Alkohol enthielt Kupferchlorid und etwas Ammoniumchlorid gelöst. Die Lösung reagierte ebenfalls sauer, enthielt freie Säure und färbte Jodkaliumstärkepapier blau.

Es war die gleiche Menge Kupfersalz verbraucht worden, wie vorher.

Einwirkung von Kupferoxychlorid auf eine wässerige Hydroxylaminchlorhydratlösung in der Wärme.

5 gr salzsaures Hydroxylamin wurden in 100 ccm Wasser in einem Becherglase gelöst und die Lösung bei Wasserbadtemperatur mit dem Kupferoxychlorid in Reaktion gebracht. Das Kupfersalz wurde in kleinen Mengen eingetragen und neues Salz immer erst dann zugegeben, wenn das andere vollständig in Lösung gegangen war. Die Aufnahme des Salzes erfolgt unter starker Gasentwicklung; doch zeigt das Gas weder alkalische noch saure Reaktion. Geruch nach Ammoniak ist nicht wahrzunehmen. Nachdem die Reaktion einige Zeit im Gang ist, beginnt ganz unvermittelt die Abscheidung eines weissen, schweren, grobkristallinischen Niederschlages, der sich rasch zu Boden setzt. Es sind dann ungefähr 1,5 gr Kupfersalz verbraucht. Die Lösung ist zunächst noch farblos. Vom Augenblick an, in dem der weisse Niederschlag erscheint, geht nun kein Kupfersalz mehr in Lösung, sondern es wird dieses sofort in den weissen Niederschlag verwandelt, der anfänglich ein käsiges, voluminöses, dem Chlorsilber ähnliches Aussehen hat und erst nach einiger Zeit in den kristallinischen Zustand übergeht, worauf er sich ebenfalls rasch absetzt. Nachdem ungefähr 2 gr Kupfersalz eingetragen worden sind, nimmt die Lösung, die bis jetzt immer farblos geblieben war, einen schwachen, grünlich-blauen Farbenton an.

Da beabsichtigt war, so lange Kupfersalz einzutragen, bis keine Auflösung oder keine wahrnehmbare Veränderung an demselben mehr stattfindet, eine Trennung des unangegriffenen Kupferoxychlorides vom weissen Niederschlag grosse Schwierigkeiten bereitet haben würde, so wurde immer die heisse Lösung vom Niederschlag abgegossen und dann wieder neues Kupfersalz in die Lösung eingetragen. Dabei war zu bemerken, dass jeweils bei Berührung der heissen Flüssigkeit mit den kalten Wänden des neuen Becherglases, ein feiner, weisser Niederschlag sich abschied, der dann beim Erwärmen wieder in Lösung ging. Auffallend war ferner, dass immer, wenn die Lösung vom Niederschlag abgegossen worden war, etwas Kupfersalz wieder in Lösung ging und erst dann wieder sofort in den weissen Körper verwandelt wurde. Die Farbe der Lösung wird immer deutlicher grün und ist am Ende des Versuches in der Wärme tiefgrün, in der Kälte blau. Es wurden dann ca. 14,5 gr Kupfersalz auf 5 gr salzsaures Hydroxylamin verbraucht, das sind ungefähr
2 Mol salzsaures Hydroxylamin auf 1 Mol Kupferoxychlorid.

Durch den Versuch waren also eine blaue Lösung und ein weisser Körper erhalten worden.

Die einzelnen weissen Niederschläge wurden in ein gemeinsames Becherglas gespült und heiss von der blauen Lösung durch Filtrieren getrennt. Als nun versucht wurde, den rein weissen Körper mit heissem Wasser auszuwaschen, nahm er an der Oberfläche sofort eine fleischrote Farbe an, die sich nach und nach bei wiederholtem Auswaschen mit heissem Wasser dem gesamten Niederschlag mitteilte. Er erleidet also eine langsame Zersetzung. Der nunmehr rote Körper wurde möglichst trocken gesaugt, dann mit heissem Alkohol das Wasser vollständig verdrängt, der Alkohol durch den Aether ersetzt und scharf abgesaugt. Der Körper behält an trockener Luft seine Farbe unverändert bei, während er, der feuchten Luft ausgesetzt, eine apfelgrüne Farbe annimmt.

Es wurde nun versucht, den weissen Körper dadurch zu bekommen, dass bei einer unter den gleichen Bedingungen vorgenommenen zweiten Kondensation in der Kälte abfiltriert und mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen

wurde. Dabei nahm der Körper eine gelbe Farbe an, wurde dann rot und zuletzt apfelgrün. Man konnte deutlich an den einzelnen Farbenschichten die durch das Stehen an der Luft unter Mitwirkung des Wassers herbeigeführte, langsame Zersetzung beobachten. Ganz oben war der Niederschlag nach längerem Auswaschen rot, mit einer dünnen, apfelgrünen Schichte überzogen, dann kamen gelb von dunkelgelb bis hellgelb und die unterste Schichte war weiss. Der weisse Körper erleidet also durch den Luftsauerstoff unter Mitwirkung von Wasser je nach den Umständen verschiedene Zersetzungen, deren einzelne Stufen erst dann festgestellt werden konnten, wenn die Zusammensetzung des weissen Körpers bekannt war. Es musste deshalb versucht werden, diesen unzersetzt zu erhalten, was insoferne grosse Schwierigkeiten machte, als auch das rascheste Absaugen eine teilweise Veränderung des Körpers nicht verhindern konnte. Da kam die Wahrnehmung zu Hilfe, dass der Körper seine ursprüngliche, reine weisse Farbe wieder annahm, wenn man ihn in Wasser brachte, das salzsaures Hydroxylamin enthielt. Dabei war je nach dem Grad der Zersetzung mehr oder weniger Hydroxylaminsalz und längere oder kürzere Dauer der Einwirkung nötig.

Es wurde nun eine grössere Portion des Körpers, wie folgt, dargestellt.

10 gr Hydroxylaminsalz wurden in bekannter Weise mit Kupfersalz versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der weisse Niederschlag durch Abgiessen der Lösung von dieser getrennt, an der Saugpumpe kurz abgesaugt, mit hydroxylaminsalzhaltigem Wasser und mit ebensolchem Alkohol einigemale nachgewaschen. Dann wurde mit gewöhnlichem Alkohol und Aether nachgewaschen und scharf trocken gesaugt. So wurde der Körper rein weiss, als schweres, glänzendes kristallinisches Pulver erhalten, das an trockener Luft vollkommen unverändert blieb. Unter dem Mikroskop zeigte der Körper wohl ausgebildete, diamantglänzende Tetraeder mit abgestumpften Kanten, von grossem Lichtbrechungsvermögen. 0,2204 gr des weissen Körpers gaben 0,1774 gr CuO. Cu 64,38%
0,1452 „ „ „ „ „ 0,2095 „ AgCl. Cl 35,67%
Daraus berechnet sich ein atomistisches Verhältnis Cu : Cl = 1 : 1.

Da das Kupfer in der einwertigen Form vorhanden war, wie die qualitative Analyse ergab, so lag Kupferchlorür vor, womit auch Kristallform und sonstiges Verhalten übereinstimmten.

Die bei den einzelnen Versuchen zur Gewinnung des weissen Körpers sich ergebenden blau gefärbten Lösungen wurden, nachdem sie jeweils von dem beim Erkalten sich noch in geringer Menge ausgeschiedenen weissen Niederschlag abfiltriert worden waren, vereinigt und gemeinsam weiter verarbeitet.

Nach längerem Stehen hatte sich aus der blauen Lösung noch eine flockige, apfelgrüne Substanz abgeschieden. Ebenso war die Oberfläche von einer gleichfarbigen Haut bedeckt worden. Nachdem nach mehrtägigem Stehen keine Vermehrung dieses Körpers mehr wahrgenommen werden konnte, wurde die Flüssigkeit durch Filtration vom festen Körper befreit, dieser selbst bis zur Farblosigkeit des Waschwassers ausgewaschen und im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die qualitative Untersuchung ergab die Anwesenheit von zweiwertigem Kupfer und Chlor. Hydroxylamin und Ammoniak war nicht nachzuweisen. Da zu vermuten war, dass der Körper basisches Kupferchlorid war, wie es sich beim Stehen von feuchtem Kupferchlorür an der Luft bildet, oder wenn eine mit Kupferchlorür gesättigte Lösung der Luft ausgesetzt wird [1]) so wurde in einer Probe das Kupfer bestimmt.

0,1528 gr gaben 0,1113 gr CuO Cu = 58,19%
0,1864 „ „ 0,1358 „ „ Cu = 58,21%

Diese Werte decken sich ziemlich mit dem für die Formel $CuCl_2 \cdot 3\,CuO \cdot 3^1/_2\,H_2O$ [1]) berechneten Kupferwert 58,20%. Das blaue Filtrat, welches zweiwertiges Kupfer, Chlor und Ammoniak enthielt, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der blaugrün gefärbte Rückstand wurde nach dem Pulverisieren in Alkohol gelöst und die sich ausscheidenden Kristalle mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie stellen blaugrüne Platten dar, von rhombischer Form, die an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpft sind.

[1]) Dingler's polyt. J. 136, 138.
[2]) Monatsh. f. Ch. (1884) 5, 432.

0,1278 gr Substanz ergaben 12,0 ccm N bei 19° C und 714 mm N : 10,07 %
0,1226 gr ergaben 11,6 ccm N bei 20° und 713 mm N : 10,08 % } Mittel: 10,075 %

0,1054 gr ergaben 0,2172 gr AgCl Cl : 50,97 %
0,1086 gr ergaben 0,2238 gr AgCl Cl : 50,98 % } Mittel: 50,975 %

0,3418 gr ergaben 0,0984 gr CuO Cu : 23,00 %
0,1060 gr ergaben 0,0300 gr CuO Cu : 22,62 % } Mittel: 22,81 %

Eine bei 120° durch Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz vorgenommene Wasserbestimmung ergab 12,90 % (0,1054 gr gaben 0,0136 gr Gewichtsverlust).

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich die empirische Formel: $CuCl_4N_2H_{12}O_2$. Dies ergibt die Molekularformel:

$$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$$

berechnet:	Cu	22,91 %	gefunden:	Cu	22,81 %
	Cl	51,15 %		Cl	50,97₅ %
	N	10,08 %		N	10,07₅ %
	H_2O	12,96 %		H_2O	12,90 %

Aus den Mutterlaugen des eben angegebenen Körpers konnte bei weiterem Konzentrieren noch Kupferchlorid und Ammoniumchlorid, beides jedoch nur in geringer Menge erhalten werden.

Einwirkung von Kupferoxychlorid auf salzsaures Hydroxylamin in Lösung von gewöhnlichem Aethylalkohol in der Wärme.

5 gr salzsaures Hydroxylamin wurden in 150 ccm 96 %igem Aethylalkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler mit Kupfersalz versetzt. Die Reaktion verläuft heftig unter starker Gas- und Wärmeentwicklung. Das Kupfersalz muss in möglichst kleinen Quantitäten zugegeben werden, weil sonst die Gasentwicklung plötzlich eine so stürm-

ische ist, dass der Alkohol aus dem Rückflusskühler geschleudert wird. An grösseren Klümpchen Oxychlorides kann man sehen, dass das Salz vor der Auflösung intensiv violett gefärbt wird. Die Lösung ist zunächst farblos, nimmt aber nach einiger Zeit, besonders wenn man kräftig schüttelt, eine deutlich gelbe Farbe an, die beim ruhigen Stehen wieder verschwindet. Ebenso nimmt die Lösung beim Erkalten gelbe Farbe an und ist beim abermaligen Erwärmen wieder farblos. Sind ungefähr 5 gr Kupferoxychlorid verbraucht, so beginnt auch hier eine Umwandlung desselben in den weissen Niederschlag. Die Lösung ist zunächst immer noch farblos, der Kühler erfüllt mit roten Dämpfen. In dem Masse, wie die Reaktion weiter geführt wird, beginnt nun die Lösung eine gelbe Farbe anzunehmen, die immer dunkler wird und schliesslich in grün übergeht. Ist der Versuch zu Ende geführt, wozu ungefähr 14 gr Kupfersalz nötig sind, so hat man eine sattgrüne Lösung und in derselben einen Niederschlag von weisser Farbe, der sich noch vermehrt, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt. Die erkaltete Lösung wird durch Filtrieren vom weissen Niederschlage befreit, der sich durch Kristallform, durch qualitativen Befund, sowie sonstiges Verhalten als Kupferchlorür identifizieren lässt. Aus der Lösung scheidet sich beim Stehen an der Luft ein pulveriger, grüner Niederschlag aus. Um diese Ausscheidung möglichst vollständig zu machen, liess man die grüne Lösung längere Zeit im offenen Gefässe stehen. Dann wurde die Lösung durch wiederholtes Filtrieren vom Niederschlag, der sich in beträchtlicher Menge gebildet hatte, befreit und dieser bis zur Farblosigkeit des Waschwassers ausgewaschen. Er enthielt nur zweiwertiges Kupfer und Chlor, musste also nach den bisherigen Erfahrungen als basisches Kupferchlorid angesehen werden. Das Filtrat vom Kupferoxychlorid wurde abgedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Es kristallisierten blaue, rechtwinklig aneinanderliegende vierseitige Nadeln aus. Sie wurden abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Aether kurz gewaschen und dann getrocknet. Die qualitative Untersuchung ergab, dass nur Kupfer in der zweiwertigen Form und Chlor vorhanden waren. Der Körper ist also Kupferchlorid, wofür auch Kristallform und sonstiges Verhalten sprechen.

In den Mutterlaugen lässt sich durch Erhitzen mit starker Natronlauge noch Ammoniak in geringer Menge nachweisen, doch konnte trotz peinlichster Aufarbeitung der Mutterlaugen ein weiterer Körper nicht isoliert werden.

Einwirkung von Kupferoxychlorid auf salzsaures Hydroxylamin bis zum Eintritt des Kupferchlorür-Niederschlages.

Die bis jetzt angestellten Versuche lehren, dass bei Einwirkung von Kupferoxychlorid auf eine mässig konzentrierte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin das Kupfersalz reduziert wird zum Kupferchlorür, das sich in der überschüssigen Hydroxylaminsalzlösung auflöst.

Wenn man nun zu einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin Kupferoxychlorid setzt, bis dieses nicht mehr angegriffen wird, so erreicht man auf Grund des oben Gesagten nichts anderes, als eine mit der Reaktion fortschreitende Zerstörung des Hydroxylamins und eine Ausscheidung von Kupferchlorür, sobald die Lösung mit demselben gesättigt ist.

Es war daher zu erwarten, dass man zu einem Kupfer-Hydroxylaminkörper gelangen könnte, wenn man den Versuch so abändern würde, dass ein Ueberschuss an Hydroxylaminsalz in der Lösung vorhanden ist.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände wurde daher ein Versuch angesetzt, bei welchem eine Lösung von 5 gr salzsaurem Hydroxylamin in 100 ccm Wasser unter Erwärmen in der bisher beobachteten Weise so lange mit Kupferoxychlorid versetzt wurde, bis eben eine Ausscheidung von Kupferchlorür eintrat. Die heisse Lösung, die schwach blau gefärbt war, wurde erkalten lassen und durch Filtration vom ausgeschiedenen Kupferchlorür getrennt. Beim Konzentrieren auf dem Wasserbad nimmt die blaue Lösung einen immer tiefer werdenden Farbenton an, wobei gleichzeitig Salzsäure entweicht. Schliesslich erhält man eine schwarze, dickliche Flüssigkeit, aus der grosse Mengen Salzsäuregas entweichen. Dampft man ganz zur Trockne ab, so resultiert ein schwarzbrauner Rückstand, aus dem immer noch Chlorwasserstoff entweicht.

Der Rückstand wurde nun so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis kein Salzsäuregas mehr entwich. Dann wurde er pulverisiert und mit 96%igem Alkohol erwärmt, wobei er in Lösung ging. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich beim Erkalten die bereits durch Form und Farbe bekannten Kupferammoniumchloridkristalle ab. Auch in der Mutterlauge konnte keine Kuproreaktion mehr erzielt werden.

Wenn auch bei diesem Versuch kein Hydroxylaminkörper erhalten wurde, so konnte dies nur darauf zurückzuführen sein, dass das Hydroxylaminsalz oxydierend auf das in der Lösung befindliche Kuprosalz eingewirkt haben muss, wobei es selbst zu Ammoniak reduziert wurde, das, mit der Salzsäure zu Ammoniumchlorid vereinigt, sich an das gebildete Kupferchlorid zu der beständigeren Kupferammoniumchloridverbindung anlagerte, während das noch vorhandene, zur Reaktion nicht verwendete Hydroxylaminsalz durch das Eindampfen zerstört worden war, ohne im geringsten auf das gebildete Kuprisalz eine reduzierende Wirkung ausüben zu können. Eine Oxydation des Kuprosalzes zum Kuprisalz durch den Luftsauerstoff allein kann hier nicht in Betracht kommen, denn diese Art der Oxydation müsste neben Kuprichlorid zu Kupferoxychlorid führen[1]), das in Wasser unlöslich ist. Die Bildung eines basischen Salzes konnte aber bei dem Versuch nicht beobachtet werden.

Kupferchlorür und salzsaures Hydroxylamin.

Eine oxydierende Wirkung des Hydroxylamins auf Metallsalze ist bis jetzt erst ein einzigesmal beobachtet worden. Es ist dies die von Tanatar[2]) gemachte Wahrnehmung, dass Ferrohydroxyd von Hydroxylamin oder Hydroxylaminsalzen in alkalischer Lösung rasch in Eisenoxydhydrat übergeführt wird, wobei das Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert wird. Doch kommt bei dieser Reaktion in Wirklichkeit die ausserordentlich stark reduzierende Wirkung des Ferrohydroxyds zum Ausdruck.

---

[1]) Dinglers polyt. J. 136, 138.
[2]) Ber. 32. 241.

Es war von Interesse, diese nun auch beim Kupfer gemachte Beobachtung näher zu untersuchen, weil sie von grossem Wert für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Kupferoxychlorid auf salzsaures Hydroxylamin war. Deshalb wurden 10 gr Hydroxylaminsalz in einem Erlenmeyerkolben mit 150 ccm Wasser gelöst, mit 10 gr reinstem Kupferchlorür auf einmal versetzt und der Kolben verschlossen. Das Mengenverhältnis war 1 Verbindungsgewicht Kupferchlorür auf etwa 3 Verbindungsgewichte Hydroxylaminsalz. Das Kupferchlorür ging langsam, ohne seine Farbe zu verändern in Lösung. Es wurde also nicht zuerst in Kupferoxychlorid umgewandelt. Die Lösung nahm sofort eine schwache Grünfärbung an, die nach und nach dunkler wurde, in dem Masse, als Kupferchlorür in Lösung ging. Eine Gasentwicklung konnte bei der Reaktion nicht wahrgenommen werden. Als alles Kupferchlorür in Lösung gegangen war, hatte diese eine smaragdgrüne Farbe. Sie roch stark nach salpetriger Säure, deren Anwesenheit auch mit Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden konnte. Eine Probe der Lösung mit überschüssiger Sodalösung versetzt, zersetzte diese unter Kohlensäureentwicklung und Ausscheidung eines blauen Niederschlages, der beim Erhitzen in schwarzes Kupferoxyd überging. Das Hydroxylamin war vollständig verschwunden. Durch Kochen mit Natronlauge konnte in der Lösung auch Ammoniak nachgewiesen werden. Mit diesem Versuch war also die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins auf Kuprosalze erwiesen und es erklärt sich damit auch die Tatsache, dass bei der Einwirkung von Kupferoxychlorid auf eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur kein Kupferchlorür zur Abscheidung kommen kann. Die Bildung der salpetrigen Säure muss auf Nebenreaktionen zurückgeführt werden, worauf schon G. v. Knorre und K. Arndt[1]) hinweisen.

Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse.

Im Folgenden sei ein kurzer Rückblick über die bisherigen Ergebnisse gegeben.

[1]) Ber. 33 I. 30.

Kupferoxychlorid und salzsaures Hydroxylamin liefern bei gewöhnlicher Temperatur sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung Kupferchlorid.

Beim Erhitzen entsteht in wässeriger Lösung als Hauptprodukt Kupferchlorür, als Oxydationsprodukt desselben Kupferoxychlorid. Ausserdem bildet sich Kupferammoniumchlorid.

In alkoholischer Lösung entsteht unter den gleichen Temperaturbedingungen Kupferchlorür, Kupferoxychlorid und Kupferchlorid, dagegen kein Kupferammoniumchlorid.

Die Bildung eines Additionsproduktes $CuCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$ oder $Cu_2Cl_2 \cdot 2\,NH_2OH$, ähnlich den Zink-, Magnesium- oder Kadmiumsalzen, konnte bei keinem der Versuche beobachtet werden.

Kupferoxychlorid und salzsaures Hydroxylamin mit gleichzeitiger Anwendung von Anilin als Neutralisationsmittel.

Dieser Versuch gründet sich auf die Annahme, dass bei Einwirkung von Kupferoxychlorid auf salzsaures Hydroxylamin nach der Gleichung

$$CuCl_2 \cdot 3\,CuO + 8\,NH_2OH \cdot HCl = 4\,CuCl_2 + 8\,NH_2OH + 3\,H_2O + 2\,HCl$$

freie Salzsäure entsteht und dass diese Salzsäure die Bildung des Hydroxylaminkörpers verhindert oder dass sie, einen im ersten Augenblick sich bildenden, in Wasser eventl. unlöslichen Hydroxylaminkörper in Lösung hält und ihn so der weiteren Zerstörung durch das Hydroxylamin zugänglicher macht. Es war daher naheliegend, vielleicht zum Ziele zu gelangen, wenn man diese Säure durch Neutralisation unschädlich machen würde. Als Hilfsmittel dazu wurde Anilin verwendet, weil man von Alkalien eine Zerstörung des Hydroxylamins befürchtete. Der Versuch wurde so durchgeführt, dass zu der wässerigen Lösung des salzsauren Hydroxylamins gleich zu Anfang so viel Anilin zugesetzt wurde, als zur Neutralisation der durch die verwendete Menge Kupferoxychlorid entstehenden Salzsäure notwendig war. Das Kupfersalz ging beim schwachen Erwärmen unter Gasentwicklung in Lösung. Diese war schwach gelb gefärbt. Die Gasentwicklung bewies, dass auch unter

Anwendung dieser Vorsichtsmassregel eine reduzierende Wirkung des Hydroxylamins nicht verhindert werden konnte. Die Lösung ward nach längerem Stehen ganz schwarz geworden. Ein Hydroxylaminkörper konnte nicht isoliert werden.

Damit wurden die Versuche, über das Kupferoxychlorid zu beständigen Kupfersalz-Hydroxylaminverbindungen zu gelangen, abgeschlossen.

B. Kupferchlorid und salzsaures Hydroxylamin.

Wie bereits im geschichtlichen Teil erwähnt worden ist, hat sich schon Feldt mit der Darstellung von Kupfersalzhydroxylaminverbindungen befasst. Da seine Ergebnisse für die im Folgenden eingeschlagene Arbeitsweise massgebend waren, so sei der diesbezügliche Bericht [1]) wörtlich hier wiedergegeben:

„Versuche, Additionsprodukte von Hydroxylamin mit Kupfer- und Quecksilbersalzen zu gewinnen, ergaben keine Resultate. Eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid und salzsaurem Hydroxylamin gibt beim Erwärmen unter Bildung einer Chlorürverbindung eine farblose Flüssigkeit. Setzt man hierzu alkoholisches Hydroxylamin, so erfolgt bei Abkühlung eine Ausscheidung von violett gefärbten Kristallen, die jedoch nicht aus der Flüssigkeit herausgenommen werden können, ohne sich unter Bräunung teilweise zu zersetzen. Analysen, die, um wenigstens das Atomverhältnis der Komponenten zu ermitteln, mit der feuchten Substanz angestellt wurden, lieferten ganz schwankende Ergebnisse. Es scheinen demnach Gemenge verschiedener Verbindungen zu entstehen.“ Das Hauptmoment bei seinem Versuch liegt in der Anwendung des freien Hydroxylamins. Dies musste aber auch in seinem Falle zunächst wieder oxydierend auf das Kuprosalz gewirkt haben. Denn die Lösung war farblos, der Körper blau gefärbt. Man musste also darnach trachten, die Reduktion des Kupfersalzes unter allen Umständen zu verhindern. Das zweite Moment war dann, das Hydroxylamin in Freiheit zu setzen. Für die Verhinderung

[1]) Ber. 27. 401. (1894).

der Reduktion bestand Aussicht, wenn man nach dem Beispiele Adams[1]) in einer Kältemischung arbeiten würde. Diesem gelang es ja, dadurch den Reaktionsverlauf zwischen Quecksilbersalz und Hydroxylamin so zu mässigen, dass er im Gegensatz zu Feldt eine Reihe wohldefinierter Quecksilber-Hydroxylaminverbindungen der Analyse unterwerfen konnte. Das Hydroxylamin sollte in unserem Falle während der Reaktion mit ganz verdünntem Alkali durch vorsichtigen, tropfenweisen Zusatz frei gemacht und ihm so die Möglichkeit zur Anlagerung gegeben werden. Ausgehend von den genannten Gesichtspunkten: „Verhinderung der Reduktionswirkung und Anwendung freien Hydroxylamins", wurde der im Folgenden beschriebene Versuch gemacht.

Kupferchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat mit Verwendung von verdünntem Kali.

Eine neutrale, alkoholische Kupferchloridlösung wurde in einer Kältemischung auf (— 10°) C. abgekühlt und dann mit einer abgekühlten alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Die Mengenverhältnisse waren 1 Mol Kupferchlorid auf 2 Mol Hydroxylaminsalz. Gibt man gleich eine grössere Portion Hydroxylaminsalzlösung zu, so steigt die Temperatur plötzlich auf (— 5°) C. an. Gasentwicklung findet keine statt. Nun wurde mit dem weiteren Zusatz gewartet, bis die Temperatur wieder auf (— 10°) C. gesunken war. Bei vorsichtigem Arbeiten konnte sie dann konstant auf diesem Punkt gehalten werden. Die grüne Farbe der Kupferchloridlösung verschwindet vollständig und macht einem blassgelben Farbenton Platz. Eine Reduktion konnte unmöglich stattgefunden haben, da, wie schon bemerkt, nicht die mindeste Gasentwicklung, die immer der Reduktion parallel geht, bei dem Versuch stattgefunden hatte. Eine Reaktion zwischen beiden Körpern musste aber eingetreten sein. Das beweist sowohl die bemerkte Temperatur-Erhöhung und noch mehr der Farbenwechsel der Lösung. Man ist also vollauf zu der Annahme berechtigt, dass eine Anlagerung des Hydroxylamin-

[1]) Ann. Chem. J. 28, 198.

salzes an das Kupferchlorid vor sich gegangen ist und dass vielleicht der Körper $CuCl_2 \cdot 2(NH_2OH \cdot HCl)$ in der Lösung vorliegt. Das Reaktionsprodukt verblieb nun über Nacht in der Kältemischung und zeigte am anderen Morgen nicht die geringste Veränderung. Zunächst wurde die alkoholische Lösung mit viel Aether versetzt. Dies hatte den Zweck, dass ein beim darauffolgenden Versetzen mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge sich bildender, in Aether löslicher Hydroxylaminkörper ein indifferentes Lösungsmittel vorfand. Dann wurde die $\frac{n}{10}$ Kalilauge tropfenweise unter kräftigem Umschütteln zu der Lösung gegeben. Dabei erzeugt jeder Tropfen einfallender Kalilauge einen gelben Niederschlag, der beim Schütteln wieder verschwindet. Nach einiger Zeit ist die Lösung hellgrün geworden. bald wird sie blau und dann tritt bei kräftigem Schütteln eine deutliche Trennung in eine farblose, vorwiegend ätherische Schichte und in eine blaue wässerig alkoholische Schichte ein, die im Scheidetrichter getrennt wurden. In jeder der Lösungen konnte Kupfer in der zweiwertigen Form neben Hydroxylamin nachgewiesen werden. Beim vorsichtigen Zusetzen von Kalilauge zu einer Probe der Lösungen entsteht zuerst ein schwarzbrauner Niederschlag, der dann beim Erwärmen gelb wird, was eine langsam stattfindende Reduktion anzeigt, während bei Anwesenheit von Cuprosalz sofort eine gelbe Fällung hätte eintreten müssen. Desgleichen konnte mit Ammoniak stets nur eine vorübergehende Blaufärbung erzielt werden. Die genannten Eigenschaften kennzeichnen aber das Hydroxylamin in hohem Masse. Die Behandlung mit Aether und Kali wurde solange wiederholt, bis nichts mehr in den Aether überging. Es wurden so zwei Lösungen erhalten, die kurz als farblose und blaue Lösung bezeichnet werden sollen, die beide Hydroxylamin, Kupfer und Chlor enthielten.

Die farblose Lösung.

Sie wurde auf dem Wasserbade konzentriert, wobei ganz merkwürdige Erscheinungen zu Tage traten. Beim Anwärmen nahm die Lösung eine schwach grüne Farbe an, die beim weiteren Erwärmen an Intensität zunahm. Schliesslich bei Siedetemperatur des Aethers wurde sie farblos, blieb so

während des Abdestillierens des Aethers und nahm dann beim Erkalten wieder eine prächtig grüne Farbe an. Die auf diese Weise konzentrierte Lösung zeigte noch stark Hydroxylaminreaktion und enthielt ausserdem noch zweiwertiges Kupfer. Die konzentrierte Lösung wurde nun in einer Kristallisierschale im Exsikkator über Clorcalcium dem Verdunsten überlassen, da durch Anwendung höherer Temperaturen ein Zerstören des Hydroxylaminkörpers zu befürchten war. Nach einiger Zeit hatten sich Kristalle ausgeschieden. Sie zeigten unter dem Mikroskop das bekannte Bild der Kupferchloridkristalle, enthielten zweiwertiges Kupfer und Chlor, aber kein Hydroxylamin, das auch in der Mutterlauge nicht mehr nachzuweisen war.

Die blaue Lösung.

Sie zeigte keine alkalische Reaktion; es war also kein überschüssiges Alkali da, das eine zerstörende Wirkung hätte ausüben können. Mit der Lösung wurden einige orientierende Vorversuche angestellt, ehe man an eine Verarbeitung des Ganzen ging. Eine Probe wurde auf dem Wasserbade stark konzentriert und die Lösung erkalten gelassen. Es schieden sich Kristalle aus, deren mikroskopischer Befund und deren qualitative Zusammensetzung sie als identisch mit den Kupferammoniumchloridkristallen erscheinen liessen, die sich bisher fast bei allen Versuchen gebildet hatten. Hydroxylamin war nicht mehr nachzuweisen. Eine zweite Probe der Lösung wurde, um höhere Temperaturen zu umgehen, unterm Vakuum eingeengt. Eine nachher vorgenommene Prüfung auf Hydroxylamin fiel negativ aus. Nun konnte man nurmehr die Lösung dem langsamen Verdunsten überlassen. Nach einigen Tagen war kein Hydroxylamin mehr vorhanden und es konnten in der Lösung nur mehr Spuren von Ammoniak neben Chlor und zweiwertigem Kupfer nachgewiesen werden. Auf welche Art Hydroxylamin zerstört wurde, entzieht sich der Betrachtung, da alle Anhaltspunkte dafür fehlen. Dass aber auch hier kein Hydroxylaminkörper isoliert werden konnte, der aber sicher in der ursprünglichen Lösung vorhanden war, wird darauf zurückzuführen sein, dass die Verarbeitung der Lösung zu viel Zeit in Anspruch genommen hatte.

Kupferchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat mit Verwendung von verdünnter Salzsäure.

Nach W. Lossens[1]) Angaben ist das Hydroxylamin in stark salz- oder schwefelsaurer Lösung beständig. Deshalb wurde der Vermutung Raum gegeben, dass die Lösung konzentriert werden könne, ohne dass das Hydroxylamin in grösserem Umfang zerstört wird, und dass man zu einem Kristallisat eines Hydroxylaminkörpers gelangen würde, wenn man in saurer Lösung arbeitet. Unter Berücksichtigung dieser Annahme wurde ein Versuch gemacht, der sich von dem vorhergehenden nur dadurch unterschied, dass anstatt Kalilauge $\frac{n}{10}$ Salzsäure zur Verwendung kam. Die Farbenumschläge, wie sie sich beim vorigen Versuch ergaben, waren auch hier dieselben. Es wurden auch hier zwei Lösungen erhalten. Eine ätherische farblose, die sich genau so verhält, wie die des vorigen Versuches. Die blaue Lösung wurde im Vakuum konzentriert und die stark salzsaure Lösung in einem Schälchen im Vakuum über Chlorcalcium und Aetzkali, welch letzteres zur Aufnahme des Chlorwasserstoffes diente, sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich ein Kristallisat gebildet, das als Kupferchlorid identifiziert werden konnte. Die Mutterlauge zeigte noch Hydroxylamin-Anwesenheit. Es konnte aber kein weiteres Kristallisat mehr daraus erzielt werden und nach einiger Zeit trat auch auf Zusatz von Natronlauge keine Fällung von Kupferoxydul mehr ein. Wenn auch hier abermals kein Körper erhalten werden konnte, der einen Hydroxylaminrest enthielt, so bestätigt der Versuch doch die Angabe Lossens, dass bei Gegenwart von Salzsäure das Hydroxylamin gut geschützt bleibt.

Kupferchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat unter Einleiten von Salzsäuregas.

Es wurde nun unter sonst gleichbleibenden Bedingungen noch ein Versuch angestellt, bei dem die Lösung unter Einleiten von Salzsäuregas verarbeitet wurde. Das Ziel war darauf gerichtet, eine Verdünnung der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit durch Wasser zu vermeiden, da die bisherigen Ver-

[1]) Ann. 161. 347.

suche gezeigt hatten, dass die Zerstörung des Hydroxylamins durch höhere Temperaturen, wie sie das Abdampfen des Wassers erfordert, beschleunigt wird. Die alkoholische Kupferchloridlösung wurde auf (— 10°) abgekühlt und unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff mit alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Die Temperatur stieg auf (— 5°) an. Die Lösung hatte ihre grüne Farbe beibehalten und veränderte sie auch beim Stehen über Nacht in der Kältemischung nur wenig; sie war nur etwas heller geworden. Hydroxylaminsalz war noch vorhanden. Nun wurde unter beständigem Einleiten von Salzsäuregas, um die Konzentration an Salzsäure annähernd beizubehalten, die Lösung eingeengt. Die Lösung nahm wieder eine tiefgrüne Farbe an. Nach dem Erkalten hatten sich blaugrüne Kriställchen ausgeschieden, anscheinend rhombische Pyramiden, die sich als Kupferammoniumchlorid erwiesen. Das Filtrat davon, das noch stark Kuproreaktion zeigte, wurde nun unter weiterem Einleiten von Salzsäuregas eingeengt, im Chlorwasserstoffstrom erkalten lassen und dadurch ein zweites Kristallisat von Kupferammoniumchlorid erhalten. Die Lösung zeigte immer noch Kuproreaktion. Sie wurde in der gleichen Weise weiterbehandelt und dann im Vakuum in einer Kristallisierschale über Chlorcalcium und Aetzkali sich selbst überlassen. Die Hydroxylaminreaktion wurde immer schwächer und es resultierte eine salzsaure Kupferchloridlösung, in der schliesslich Kupferchlorid auskristallisierte.

C. Kupferoxyd und salzsaures Hydroxylamin.

Die folgenden Versuche wurden auf Grund eines im Reagensglas ausgeführten Probeversuches unternommen, bei dem ein Hydroxylaminkörper erhalten worden war, der, soweit er in seinen Eigenschaften untersucht werden konnte, im Nachfolgenden beschrieben werden soll.

Etwas Kupferoxyd wurde im Reagensglas in wässeriger Lösung des Hydroxylaminsalzes einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurde die farblose Flüssigkeit vom ungelösten Kupferoxyd abfiltriert. Beim vorsichtigen Versetzen mit Kalilauge trat nun wider Erwarten nicht die geringste Fällung ein

und die Lösung blieb vollständig farblos. Nach einigem Stehen derselben schied sich in verhältnismässig grossen Kristallen ein Körper aus. Es waren lange, glänzende Nadeln von amethystblauer Farbe. Sie wurden sofort abfiltriert, rasch mit Alkohol und Aether gewaschen und sofort mit dem Filter in den Exsikkator gestellt. Die qualitative Untersuchung ergab, dass es ein Kupferhydroxylaminkörper war. Nachdem der Körper längere Zeit im Exsikkator verweilt hatte, veränderte er sich. Er verlor seine amethystblaue Farbe, wurde zunächst grün, wobei er seinen Glanz verlor, dann wurde er schmutzig-grün und schliesslich grau. Liess man nun den Körper wieder längere Zeit an der Luft liegen, so erfolgte Farbenumschlag in umgekehrter Richtung. Er scheint also im Gegensatz zu dem Körper, den Feldt erhalten hatte, an der Luft beständig zu sein. Wurde er wieder in den Exsikkator gestellt, so wiederholte sich das Spiel von neuem, bis nach genügend langem Verweilen in demselben der Körper vollständig zerstört wurde. Eine Analyse, die annähernd Aufschluss gegeben hätte über die quantitative Zusammensetzung des Körpers, konnte nicht vorgenommen werden, da die Ausbeute zu gering war. Aus dem gleichen Grunde mussten Lösungsversuche unterbleiben.

Es wurde nun versucht, den Körper in grösseren Mengen darzustellen. Es gelang aber nicht mehr, den Körper zu erhalten, trotz mannigfacher Abänderung der Temperatur und Konzentrationsverhältnisse. Kupferchlorid, Ammoniumchlorid und Kupferammoniumchlorid waren immer die Endprodukte gewesen, sobald die Lösungen konzentriert werden mussten oder längere Zeit gestanden hatten.

II. TEIL.

Versuche mit Kupferchlorid und Acetoxim.

Allgemeines und Theoretisches.

Die Versuche, beständige Verbindungen des Hydroxylamins mit Kupfersalzen auf den bisher eingeschlagenen Wegen darzustellen, begegneten stets grossen Schwierigkeiten. Diese sind zum grossen Teil auf die Unbeständigkeit der Hydroxylaminsalze und die daraus sich ergebende Neigung reduzierend zu wirken zurückzuführen. Zum Teil müssen diese Schwierigkeiten, wie die in vorliegender Arbeit niedergelegten Ergebnisse beweisen, aber auch auf die oxydierende Eigenschaft des Hydroxylamins zurückgeführt werden, welch letztere um so bestimmter zum Ausdruck kommt, wenn damit ein Körper in Reaktion gebracht wird, dessen niedrigere Oxydationsstufe leicht in die höhere übergeführt werden kann, wie dies eben beim Kupfer der Fall ist und wie dies schon Tanatar und Haber beim Ferrohydroxyd beobachten konnten.

Ausgehend von diesen Tatsachen drängte sich der Gedanke auf, dass man dann zu den lang gesuchten Verbindungen gelangen müsse, wenn es gelingt, die Reduktions- und Oxydationswirkung des Hydroxylamins vollständig auszuschalten. Dies konnte der Fall sein, wenn statt des Hydroxylamins ein Derivat desselben, z. B. ein Ketoxim zur Anwendung kam.

Diese Ketoxime haben in Folge ihres schwach sauren Charakters die Eigenschaft, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzt werden kann. Ausser-

dem werden sie durch Verseifung leicht wieder in Keton und Hydroxylamin gespalten. Aus diesen Gründen waren also die Ketoxime als willkommenes Hilfsmittel anzusehen, um zum Ziele zu gelangen, die überdies noch dazu beitragen konnten, in die inneren Verbindungsverhältnisse der Körperklasse der Metallsalzhydroxylamine einen Einblick zu tun, die noch vollständig in Dunkel gehüllt sind.

Die allgemein herrschende Anschauung ist die, dass das Hydroxylamin sich einfach an das betreffende Metallsalz anlagert, ohne mit demselben irgendwie in Reaktion zu treten, soferne es nicht reduzierend auf das Metallsalz einwirkt. Lobry de Brujn[1]) geht sogar so weit, dem Hydroxylamin die Funktion des Kristallwassers zuzuschreiben, indem er sagt: „Hydroxylamin löst verschiedene Salze auf und vermag auch die Rolle des Kristallwassers zu spielen, z. B. in $ZnCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$, $BaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$ und $CdCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$."

In anderen Fällen wieder, wo das Hydroxylamin sowohl in Form der reinen Base, als auch der ihrer Salze sich mit Metallsalzen vereinigt, kann es als Stellvertreter des Ammoniaks, bezw. Chlorammoniums aufgefasst werden. Ein typisches Beispiel für den ersten Fall stellt die Verbindung $Co(NH_2OH)_6Cl_3$[2]) dar, während die mannigfachen Verbindungen des Nickelchlorürs[3]) mit Hydroxylaminsalz und Hydroxylamin den ersten und den zweiten Fall illustrieren.

$$NiCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 3\,NH_4Cl \cdot H_2O$$
$$NiCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 3\,NH_2OH \cdot HCl \cdot 2\,NH_4Cl.$$

Merkwürdigerweise ist noch in keinem Falle die Frage angeschnitten worden, welcher Art die Bindung des Hydroxylamins in den betreffenden Verbindungen ist.

Es ist nun bei der Reaktionsfähigkeit des Hydroxylamins die Annahme wohl berechtigt, dass zwischen dem Metallsalz und dem Hydroxylamin eine Reaktion derart stattfindet, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe mit dem Säurerest des

---

[1]) Chem. Centr. 1892/II 210.

[2]) Ber. 27, 401; 38, 893.

[3]) Michel: Einw. v. met. Nickel auf Hydroxylamin (Dissert. Giessen 1908.)

Metallsalzes reagiert, das Metall die Stelle des Wasserstoffes einnimmt und die entstehende Säure sich anlagert wie die Gleichung

$$CdCl_2 + 2\,NH_2OH = Cd(ONH_2)_2 \cdot 2\,HCl$$

veranschaulicht oder dass sich die Salzsäure mit dem Hydroxylaminrest zur Hydroxylammoniumgruppe vereinigt zur Verbindung $(ClNH_3O)_2Cd$. Durch genaue Neutralisation muss es dann ferner gelingen, einen säurefreien Hydroxylaminkörper von der Formel $(NH_2O)_2Cd$ zu erhalten.

Verbindungen von diesem Typus sind bereits mit Natrium [1]) und Calcium [2]) hergestellt. Es sind die Körper:

$NaONH_2 \cdot NH_2OH$; $NaONH_2$ und $Ca(OH)ONH_2$

welche jedoch in Wasser unbeständig sind.

In neuerer Zeit haben E. Ebler und E. Schott [3]) gemeinschaftlich solche Verbindungen von Zink und Calcium hergestellt, in welchen beide Affinitäten durch Hydroxylamin abgesättigt sind. Sie liessen unter geeigneten Vorsichtsmassregeln Zink oder Calcium auf Hydroxylamin einwirken und erhielten durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Metall ein Zink bezw. ein Calciumsalz des Hydroxylamins, welche Salze sich trotz ihrer Explosivität analysieren liessen. Das Zinksalz bildet schöne ausgebildete Kristalle und hat die Zusammensetzung:

$$Zn(ONH_2)_2 \cdot 3\,NH_2OH.$$

Es gibt beim Erwärmen einen Teil des Hydroxylamins unzersetzt ab. Das Calciumsalz hat die einfache Zusammensetzung: $Ca(ONH_2)_2$ und ist eine ungeheuer explosive Substanz.

Auch Spiegel [4]) hat schon zuvor versucht, durch Einwirkung von metallischem Kupfer auf Hydroxylamin Körper vom gleichen Typus zu erhalten.

Doch war hier die Einwirkung immer eine so energische, dass lediglich Kupferoxydammoniak entstand, aus dem er dann mit Säuren die Doppelverbindungen des betreffenden Kupfersalzes mit dem entsprechenden Ammoniumsalz erhielt.

---

[1]) Ann. 307. (1899), 337.

[2]) Roc. trav. chim. 11. (1892), 32.

[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. (1907) 32, 1386 Ch. Ztg. 1907 Heft 59

[4]) Inaug. Dissert. Erlangen 1906. Seite 38.

Wie bereits erwähnt, erhoffte man sich von der Anwendung des Oxims an Stelle von Hydroxylamin zweierlei:

Einen neuen Weg für die Darstellung von Hydroxylaminkörpern im allgemeinen gefunden zu haben, insbesondere glaubte man, endlich zu den lang gesuchten Kupferhydroxylaminkörpern zu gelangen. Ausserdem glaubte man aber auch berechtigt zu sein, dadurch wichtige Schlüsse auf die inneren Verbindungsverhältnisse dieser interessanten Körperklasse zu ziehen. Die Gedanken über die Strukturverhältnisse sind schon weiter oben erörtert. Jedoch bedarf der erste Punkt noch näherer Erläuterungen.

Wir wissen, dass in den Oximen infolge ihres schwach sauren Charakters das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzt werden kann. Bei Einwirkung von Kupferchlorid auf ein Oxim ist daher zu erwarten, dass Reaktion im Sinne folgender Gleichung eintritt:

$$2\,(R_2)\,C = N - OH + CuCl_2 = Cu\,(O - N = C(R)_2)_2 + 2\,HCl.$$

Da aber diese Verbindungen wieder durch Säuren gespalten werden können, infolge des basischen Charakters der Oxime, ist die Reaktion eine umkehrbare, im Sinne der Gleichung:

$$2\,(R)_2\,C = N - OH + CuBl_2 \rightleftarrows Cu\,(ON = C(R_2)_2 + 2\,HCl$$

und verläuft nur dann vollständig, wenn dafür Sorge getragen wird, dass die bei der Reaktion entstehende Salzsäure durch eine Base weggenommen wird.

Ferner können aber auch die Oxime selbst wieder in ihre Komponenten gespalten werden. Es muss daher möglich sein, bei Anwendung eines geeigneten Hilfsmittels, wobei Säuren selbstverständlich auszuschalten sind, aus einer Verbindung von obiger Zusammensetzung einen Hydroxylaminkörper $Cu\,(ONH_2)_2$ zu erhalten. Ausgehend von diesen Ueberlegungen wurden die anschliessend beschriebenen Versuche angestellt.

Als Hydroxylaminderivat wurde das Acetoxim verwendet. Denn einmal war es interessant zu erfahren, ob dieses im Stande ist, mit Schwermetallsalzen ähnlich zusammengesetzte Verbindungen zu liefern, wie es die komplexen, charakteristisch gefärbten Metallverbindungen sind, die sich vom α — Dioxim[1])

[1]) Ztschr. f. anorg. Chemie 46, 144 (1905).

ableiten. Ferner war besonders der Umstand massgebend, dass man bei der Verseifung nicht mit grossen Schwierigkeiten zu rechnen braucht, die sich jedenfalls bei komplizierter aufgebauten Oximen einstellen würden und zur Zerstörung des gebildeten Körpers führen konnten. Zum Unschädlichmachen der Salzsäure wurde Ammoniak verwendet.

Experimentelles.

Darstellung des Acetoxims.

Für die Darstellung des Acetoxims war folgende von H. W. Bresler etc.[1]) angegebene Vorschrift verwendet worden. Eine gesättigte Hydroxylaminchlorhydratlösung wird mit der berechneten Menge Aceton übergossen und dann unter stetem Umrühren ohne irgend welche Kühlung mit einer konzentrierten Lösung des berechneten Aetznatrons versetzt. Beim Erkalten erstarrt das ölig ausgeschiedene Acetoxim zu einem Kristallbrei, wobei die konzentrierte Kochsalzlösung eine nahezu quantitative, direkte Abscheidung des Acetoxims bewirkt und ein Ausäthern der Lösung nicht nötig ist. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wird es ganz rein erhalten, in langen, farblosen, harten Nadeln, vom Schmelzpunkt 59°—60° C.

Acetoxim und ammoniakalisches Kupferchlorid.

25 gr reines Acetoxim wurden in eine ammoniakalische Kupferchloridlösung, die etwas weniger als die theoretisch berechnete Menge Kupferchlorid enthielt, eingetragen. Es war demnach ein Ueberschuss an Oxim zu der Reaktion verwendet worden, um die Ueberführung des gesamten Kupfers in den Oximkörper zu gewährleisten. Die tiefblaue Lösung nahm einen eigentümlichen, zu Beginn grünstichigen Farbenton und einen merkwürdigen Geruch an. Gleichzeitig trat Gasentwicklung auf. Nach einiger Zeit war die Lösung fast schwarz geworden. Sie wurde nun im offenen Kolben so lange sich selbst überlassen, bis die nach einigen Tagen immer schwächer und schwächer werdende Gasentwicklung aufgehört hatte. Da

[1]) Ber. 39, 876.

das Reaktionsgemisch Fehling'sche Lösung noch stark reduzierte, musste noch Oxim vorhanden sein. Auch hatte sich am Boden des Gefässes eine geringe Menge eines schwarzblauen, flockigen Niederschlages ausgeschieden, der bei dem Versuch, ihn zu filtrieren, wieder in Lösung ging. Mit absolutem Alkohol konnte aus der Lösung ein anfänglich feinpulveriger hellblauer Niederschlag ausgefällt werden, der in dem Masse als Alkohol zugesetzt wird, dunkler wird. Saugt man den Niederschlag ab, wobei beträchtliche Mengen Ammoniak aus der Lösung entweichen, so nimmt er eine violette Farbe mit einem Stich ins Rote an. Der Körper gibt an der Luft und im Exsikkator über Schwefelsäure Ammoniak ab und wird dabei hellblau und dann grün. In diesem Zustand lässt sich dann durch den Geruch keine weitere Ammoniakabgabe mehr nachweisen. Diese erfolgt jedoch beim Erwärmen, wobei er zugleich zu einer dicklichen, schwarzen Masse schmilzt. Beim stärkeren Erhitzen gibt er ein weisses und ein gelbes Sublimat und hinterlässt einen braunroten Rückstand. Kocht man das Sublimat und den braunroten Rückstand mit Wasser aus, so lässt sich in der wässerigen Lösung Kupfer und Chlor nachweisen. In dem verbleibenden braunroten Rückstand und dem gelben Sublimat lässt sich nach dem Lösen in Salpetersäure ebenfalls Kupfer neben Spuren von Chlor nachweisen. Der Körper zersetzt sich also beim Erhitzen unter Ammoniakverlust, liefert dabei ein Sublimat von Kupferchlorid bezw. Kupferchlorür und Salmiak und hinterlässt einen Rückstand von Kupferoxyd und Kupferoxydul. Es gelang nicht, in dem Körper mit Fehling'scher Lösung das Oxim einwandfrei nachzuweisen. Immer trat nur ein rotbrauner Niederschlag auf und bei stärkerem Erhitzen bildete sich ein an den Wänden des Reagensglases festhaftender, rotbrauner Belag. Mitunter schieden sich dann auch ganz feine, rotbraune, glänzende Flitterchen aus, aber eine charakteristische gelbe oder rote Fällung von Kupferoxydul war niemals zu erreichen. Es wird dies wohl auf Rechnung des vorhandenen Ammoniaks zu setzen sein, das auch durch vorheriges Kochen mit Lauge nicht hätte entfernt werden können, ohne den Körper zu zerstören. In den gebräuchlichsten

Lösungsmitteln ist der Körper bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, während bei höherer Temperatur damit Zersetzung eintritt, wobei unter Ammoniakabgabe Kupferchlorid in Lösung geht. Leicht dagegen löst er sich bei Zimmertemperatur in Ammoniak und ist aus dieser Lösung mit absolutem Alkohol und Aether fällbar, so dass man dadurch ein gutes Reinigungsmittel zur Hand hat. Besonders schön fällt er aus, wenn man der Lösung noch etwas Aether zusetzt. Er bildet dann nach einigem Stehen wohlausgebildete, nadelförmige Kristalle von tiefblauer Farbe, die unter dem Mikroskop prismatischen Habitus zeigen. In dicken, glänzenden Prismen erhält man den Körper, wenn man seine konzentrierte, ammoniakalische Lösung so lange mit absolutem Alkohol versetzt, bis eben Fällung eintritt und die Lösung dann kristallisieren lässt. Aber auch diese Kristalle sind an der Luft sehr unbeständig, geben Ammoniak ab, werden grün und zerfallen schliesslich. Wenn man den ammoniakarmen, grünen Körper unter einer Glasglocke über konzentriertes Ammoniak stellt, so nimmt er wieder Ammoniak auf, wird tiefblau, dann schwarz und zerfliesst schliesslich ganz zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die, wenn wieder an der Luft stehen gelassen, Ammoniak abgibt, worauf der blaue Körper wieder ausfällt. Das Filtrat von dem mit absolutem Alkohol möglichst aus seiner ursprünglichen Lösung ausgefällten Körper enthielt noch einen Teil desselben, wurde aber nicht weiter mit absolutem Alkohol versetzt, sondern zu anderen aufklärenden Versuchen verwendet. In einem Teil wurde der Alkohol abdestilliert. Dabei entwich Ammoniak. Die Lösung wurde fast farblos und es fiel ein grüner Körper aus, der unter dem Mikroskop betrachtet, dicht aneinandergelagerte, kubische Kriställchen zeigt. In Ammoniak löst er sich mit tiefblauer Farbe und kristallisiert bei Zugabe von absolutem Alkohol und etwas Aether in den erwähnten blauen, nadelförmigen Kristallen aus. Die übrige Lösung wurde nun längere Zeit in offenen Gefässen stehen gelassen. Die Lösung verlor dabei Ammoniak, die blaue Farbe schlug in Grün um und schliesslich war die Lösung farblos. Am Boden und an den Wänden der Gefässe hatte sich der Körper teilweise in blauen Kristallen,

teilweise in blauen bis grünen, an den Wänden haftenden leichten Anflügen ausgeschieden. Die Lösungen wurden abgegossen und das Lösungsmittel abdestilliert; es konnte aber keine weitere Kristallisation mehr erzielt werden. Kristalle und Krusten wurden gemeinsam in Ammoniak gelöst und mit anderen Lösungen des Körpers vereinigt und weiterverarbeitet. Da die angegebene Art, den Körper aus seiner Lösung mit absolutem Alkohol auszufällen, grosse Mengen desselben erforderte, so musste ein Weg geschaffen werden, der einfacher zum Ziel führte. Dabei erwies sich folgendes Verfahren am geeignetsten: Man gibt das berechnete feste Oxim in die konzentrierte ammoniakalische Kupferchloridlösung und lässt stehen, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Dann dampft man am Wasserbad zur Trockne ab, stellt über konzentriertes Ammoniak bis der Körper zerfliesst, was in einigen Stunden geschehen ist. Dann fällt man mit absolutem Alkohol, filtriert, löst nochmals und fällt wieder. Bei Verwendung reiner Ausgangs-Materialien erhält man so ohne übermässigen Verbrauch an absolutem Alkohol den reinen Körper in guter Ausbeute.

Zur quantitativen Analyse war die Substanz über ausgeglühter Pottasche getrocknet worden, da, wie bereits hervorgehoben, der Körper über Schwefelsäure und ebenso über Chlorcalcium sein Ammoniak teilweise abgibt.

I. 0,1572 gr Substanz gaben 0,0308 gr CO_2 u 0.6552 gr H_2O
II. 0,1322 „ „ „ 0,0248 „ „ „ 0,0464 „ „
III. 0,0937 „ „ „ 13,9 ccm Stickstoff bei 17° C. und 719 mm.
IV. 0,0651 „ „ „ 9,7 „ Stickstoff bei 16° C. und 717 mm.

Zur Bestimmung von Chlor und Kupfer wurde die Substanz im Bombenrohr durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen.

V. 0,1564 gr gaben 0,2254 gr AgCl und 0,0719 gr CuO.

Aus den gefundenen Werten berechnen sich folgende Prozentzahlen:

I. C : 5,34
II. C : 5,12
} Mittelwert: 5,23%

I. H : 3,97 } Mittelwert: 3,93%
II. H : 3,89 }
III. N : 16,18 } Mittelwert: 16,23%
IV. N : 16,28 }
V. Cu : 36,78 — — — Cl : 35,61%

Die aus diesen Zahlen abgeleitete empirische Formel für den Körper ist dann:

$$Cu_4\ Cl_7\ N_{8,2}\ H_{28}\ C_3\ O.$$

Unter Berücksichtigung, dass das sich für Stickstoff und Wasserstoff etwas zu hoch ergebende Atomverhältnis auf adhärierendes Ammoniak zurückzuführen ist, da ja der Körper in einer Ammoniakatmosphäre trocknete, lässt sich auf Grund dieser empirischen Formel für den Körper nachfolgende Molekularformel aufstellen:

$$3\,(CuCl_2 \cdot 2\,NH_3) \cdot (Cu\,(O-N=C\,(CH_3)_2)\,Cl \cdot NH_3)$$

Berechnet man für diese Formel die Prozentzahlen der einzelnen Elemente, so ergibt sich folgende Zusammenstellung im Vergleich zu den gefundenen Werten:

	Berechnet:		Gefunden:
Kupfer:	36,66%		36,78%
Chlor:	35,81%		35,61%
Stickstoff:	16,14%		16,23%
Wasserstoff:	3,89%		3,93%
Kohlenstoff:	5,18%		5,23%
Sauerstoff:	2,32%	(aus d. Differenz)	2,22%
	100,00%		100,00%

Wie aus der Molekularformel ersichtlich ist, gelingt es unter den angewendeten Bedingungen nur, einen Acetoximrest in das Kupferchlorid einzuführen. Ausserdem enthält der Körper aber auch noch, abgesehen von Ammoniak 3 Moleküle unverändertes Kupferchlorid, so dass also nur der achte Teil des angewendeten Acetoxims zur Bildung des neuen Körpers verwendet worden ist. Wie der Rest des Oxims innerhalb der Reaktion verloren gehen konnte, entzieht sich vollständig einer genauen Betrachtung, weil ausser dem genannten Körper

keine weiteren Reaktionsprodukte gefasst werden konnten, wenn man von schmierigen harzähnlichen Produkten absieht, die sich am Schlusse der Verarbeitung der Mutterlauge ergaben.

Es ist leicht einzusehen, dass ein Körper, wie er sich bei dem eben beschriebenen Versuch ergab, ganz ungeeignet ist zur Vornahme jener Umwandlungen, wie sie weiter oben aufgeführt worden sind.

Versuch der Einführung eines zweiten Oximrestes.

Vor allem musste versucht werden, zwei Oximmoleküle mit einem Molekül Kupferchlorid in Reaktion zu bringen. Um dabei einen Einfluss des in einer ammoniakalischen Kupferchloridlösung immer vorhandenen Ueberschusses an Ammoniak auf den Reaktionsverlauf zu vermeiden, also das Oxim von vorneherein möglichst zur Bindung auszunützen, wurde zuerst die Verbindung $CuCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ in festem Zustande hergestellt. Ausserdem war es zweckmässig, mit einem grossen Ueberschuss an Oxim bei erhöhter Temperatur zu arbeiten. Der Körper $CuCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ wurde hergestellt durch Auflösen von Kupferchlorid in Ammoniak und kristallisieren lassen der stark konzentrierten Lösung. Er bildet dunkelblaue Oktaeder. Dieses über Pottasche lufttrocken gemachte Kupfersalz wurde in die konzentrierte wässerige Lösung des Acetoxims eingetragen. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass auf ein Mol der Kupferverbindung das vierfache Oximgewicht traf. Das Kupfersalz löst sich auf. Die Farbe der Lösung ist anfänglich grün und später tiefblau, fast schwarz. Gasentwicklung ist im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch nicht wahrzunehmen. Die Lösung wurde nun einige Zeit gekocht, wobei sie wieder grüne Farbe annahm. Beim Erkalten hatte sie wieder die tiefblaue Farbe angenommen, wie vorher. Es ist aber nunmehr mit Fehling'scher Lösung keine Ausfällung von Kupferoxydul zu erzielen. Erwärmt man die Lösung für sich, so fällt zunächst ein schmutzig blauer Niederschlag aus, der beim starken Erhitzen in braunes Kupferoxydhydrat übergeht. Mit absolutem Alkohol ist aus der Lösung, wie beim vorigen Versuch, ein schön tiefblau gefärbter Körper auszufällen, der in seinen Eigenschaften ganz

analog dem beim vorigen Versuch erhaltenen Körper ist. Aus absolut alkoholisch ammoniakalischer Lösung kristallisiert er beim Stehen an der Luft in dicken, glänzenden, dunkelblauen abgeschrägten Prismen, die sich durch ihre grosse Unbeständigkeit auszeichnen. Durch wiederholte Fällung mit absolutem Alkohol aus einer ammoniakalischen Lösung kann die Verbindung rein erhalten werden. Als Trockenmittel eignet sich auch hier nur ausgeglühte Pottasche.

Analyse des Körpers.

I. 0,1160 gr Substanz gaben 0.0120 gr CO_2 u. 0,0561 gr H_2O
II. 0,1286 „ „ „ 0,0102 „ CO_2 u. 0,0608 „ H_2O
III. 0,1224 „ „ „ 19,8 ccm Stickstoff bei 9° und 725 mm.
IV. 0,1116 „ „ „ 17,5 „ „ bei 6° und 725 mm.

Zur Bestimmung von Chlor und Kupfer wurde die Substanz im Bombenrohr durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen.

V. 0,2704 gr Substanz gaben 0,2922 gr AgCl u. 0,1212 gr CuO
VI. 0,2022 „ „ „ 0,2176 „ AgCl u. 0,0916 gr CuO
0,1268 gr ergaben beim Erhitzen auf 120° bis zur Konstanz 0,0250 gr Gewichtsverlust.

Aus den gefundenen Zahlenwerten berechnen sich folgende Prozentzahlen:

I. Kohlenstoff:	2,39%	Mittelwert: 2,24% C.
II. „	2,09%	
I. Wasserstoff:	5,34%	Mittelwert: 5,27% H.
II. „	5,21%	
III. Stickstoff:	18,45%	Mittelwert: 18,29% N.
IV. „	18,12%	
V. Clor:	26,73%	Mittelwert: 26,68% Cl.
VI. „	26,62%	
V. Kupfer:	35,79%	Mittelwert: 35,99% Cu.
VI. „	36,20%	

Gewichtsverlust bei 120°: 19,71%.

Aus diesen Prozentzahlen lässt sich folgende empirische Formel berechnen:

$$Cu_3\ Cl_4\ H_{28}\ C_1\ N_7\ O_4.$$

Da das Oxim drei Atome Kohlenstoff enthält und der Körper zum Mindesten einen Oximrest hat, so muss diese Formel dreifach genommen werden. Es ergibt sich dann:

$$Cu_9\ Cl_{12}\ H_{84}\ C_3\ N_{21}\ O_{12}.$$

Die Aufstellung einer zutreffenden Konstitutionsformel muss dem weiteren Studium dieser Körperklasse vorbehalten bleiben, da in der Literatur analoge Körper nicht beschrieben sind. Das gleiche gilt von der Aufklärung des Reaktionsverlaufes selbst, der äusserst kompliziert zu sein scheint, wie überhaupt alle Autoren, die sich mit dem Studium gerade der komplizierten Kupferverbindungen befassten, von den ausserordentlichen experimentellen Schwierigkeiten sprechen, denen sie begegneten.

Dieser Versuch lehrt also, dass es trotz Anwendung eines grossen Ueberschusses an Oxim nicht gelingt, einen zweiten Oximrest in das Kupferchlorid einzuführen.

Kupferchlorid und Acetoxim in wässeriger Lösung ohne Verwendung von Ammoniak.

Wie aus den eben beschriebenen Versuchen ersichtlich ist, kompliziert das Ammoniak die Reaktion derart, dass es ausgeschlossen ist, auf diese Art einen einfach zusammengesetzten Kupferoximkörper zu erhalten, wobei die Neigung des Kupfers, mit Ammoniak zahlreiche wohl definierte Doppelverbindungen zu bilden, wesentlichen Anteil nimmt. Obgleich dies nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit gelegen war, so wurde doch zur Aufklärung des Reaktionsvorganges bei der Einwirkung von Acetoxim auf Kupferchlorid weiterhin noch ein anderer Weg beschritten, indem der Versuch gemacht wurde, Kupferchlorid direkt mit Acetoxim ohne Anwendung von Ammoniak unter bestimmten Bedingungen in Reaktion zu bringen.

Etwas Kupferchlorid wurde in Wasser gelöst und die blaue Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit festem Oxim versetzt. Das Oxim bräunt sich an den Rändern und geht

dann in Lösung, wobei eine schwache Gasentwicklung zu bemerken ist. Die Lösung wird grün und riecht etwas nach salpetriger Säure. Trägt man weiter Oxim ein, so wird dieses noch gelöst und die Lösung wird farblos. Aber bald scheidet sich ein weisser, käsiger Niederschlag aus, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Fährt man fort, in die warme Lösung ohne zu erhitzen Oxim einzutragen, so erscheint ein kristallinischer Niederschlag. Dieser unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt zahlreiche, wohlausgebildete Tetraeder mit abgestumpften Kanten neben farblosen Nädelchen, die ganz der Kristallform des Acetoxims, bezw. den blauen der vorigen Versuche gleichen. Beobachtet man das Bild längere Zeit unter dem Mikroskop, so verschwinden die Tetraeder vollständig und an ihrer Stelle erscheinen die nadelförmigen Kristalle. Die Lösung selbst riecht nach Aceton. Gibt man zu der Lösung noch etwas Acetoxim und erwärmt, so geht der kristallinische Niederschlag in Lösung. Aus der farblosen Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten grosse, farblose, flache, prismatische Kristalle ab, die an den Enden abgeschrägt sind. Die Kristalle wurden durch Filtrieren von der Lösung getrennt und mit kaltem, destilliertem Wasser nachgewaschen. Sofort färbten sie sich gelb. Beim Kochen mit Wasser werden sie vollständig zerstört, unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul.

Um die Eigenschaften dieses interessanten Körpers näher studieren zu können, wurde er jeweils in kleinen Portionen hergestellt. Alle organischen Lösungsmittel, die gewöhnlich zum Umkristallisieren dienen, wie absoluter Alkohol, gewöhnlicher Alkohol, Aether, Aceton, eignen sich nicht als Lösungsmittel für den Körper. Er wird dadurch zerstört, unter Abscheidung eines pulverigen, blassgrünen Niederschlages, der nur basisches Kupferchlorid sein kann. Nur beim Erwärmen mit oximhaltigem Wasser ist er löslich, wobei er zuerst zu einem orangeroten Oel schmilzt, das dann beim weiteren Erwärmen in Lösung geht, oder, wenn man nicht weiter erhitzt, beim Abkühlen oder Umrühren mit einem Glasstab wieder farblos erstarrt. Die Lösung des Körpers in oximhaltigem Wasser ist je nach Konzentration farblos oder gelb gefärbt.

Aus der heissen Lösung kristallisiert er unverändert aus. Oximhaltiges Wasser eignet sich also sowohl zum Auswaschen, als auch zum Umkristallisieren des Körpers. Erwärmt man die Kristalle vorsichtig für sich, so schmelzen sie ebenfalls zu einer orangeroten, dicklichen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder farblos erstarrt. Der trockene Körper ist an der Luft verhältnismässig beständig. Bewahrt man ihn aber im verschlossenen Gefäss auf, so zersetzt er sich sehr rasch. Er wird feucht, zerfliesslich und färbt sich an den Wänden gelbgrün. Schliesslich ist er vollständig zersetzt zu einer schmutzig grünen, nassen Masse, die sehr stark nach Aceton riecht. Um die Zusammensetzung dieses interessanten Körpers kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge desselben hergestellt, wozu auf Grund der gemachten Erfahrungen der nachfolgend beschriebene Weg eingeschlagen wurde.

5 gr Kupferchlorid wurden in soviel Wasser gelöst, dass eine mässig konzentrierte Lösung von Kupferchlorid zur Verfügung stand. Diese Lösung wurde dann bei Wasserbadtemperatur portionsweise mit einem grossen Ueberschuss an Acetoxim versetzt und die nunmehr schwach gelb gefärbte Lösung langsam erkalten gelassen. Der sich in langen, farblosen Kristallnadeln ausscheidende Körper wurde dann abfiltriert, mit oximhaltigem Wasser einigemale nachgewaschen, rasch abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Von dem so gewonnenen Körper wurden dann sogleich die zur Analyse nötigen Substanzmengen hintereinander abgewogen. Es sei gleich hier hervorgehoben, dass es unmöglich war, genaue Analysenresultate zu erhalten. Denn einmal konnte der Körper, verursacht durch das Auswaschen mit dem oximhaltigen Wasser nicht vollständig rein erhalten werden und ferner war es auch unmöglich, trotz des raschesten Arbeitens, geringe Zersetzungen zu vermeiden. Immerhin konnte aber aus den Analysenresultaten eine Formel aufgestellt werden, für deren Richtigkeit auch das ganze sonstige Verhalten des Körpers vollkommen Gewähr leistet.

Da das Filtrat des Körpers nach längerem Stehen an der Luft grün geworden war, also noch Kupfer enthalten musste, so wurde es näher untersucht, da es möglich war,

dadurch aufklärende Erscheinungen für den Verlauf der Reaktion zu erhalten. Es reagierte stark sauer, enhielt freie Säure und bläute Jodkaliumstärkepapier stark. Ausserdem enthielt es neben Kupfer auch Chlor. Bei vorsichtiger Zugabe von Soda entstand unter Kohlensäureentwicklung ein schmutzig grüner Niederschlag, der beim Schütteln wieder glatt in Lösung ging. Setzte man den Sodazusatz fort, so entstand eine weisse Fällung und die Lösung wurde fast farblos. Erst beim Uebersättigen mit Sodalösung blieb ein schmutzig grüner Niederschlag bestehen, der beim Erwärmen in gelbes Kupferoxydul übergeführt wurde.

Auf den Wert und die Deutung dieser Erscheinungen wird später bei dem Versuch, den Verlauf der Reaktion zu erklären, nochmals zurückzukommen sein.

Im Folgenden sei nun die Ableitung der Konstitutionsformel geführt.

Analyse des Körpers.

0,2436 gr Substanz gaben 0,2368 gr Kohlensäure und 0,1404 gr Wasser
0,1616 „ „ „ 14,1 ccm Stickstoff bei 4° C und 730 mm.
0,2136 „ „ „ 0,1104 gr Chlorsilber und 0,0594 gr Kupferoxyd.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kupfer:	22,19%
Chlor:	12,78%
Kohlenstoff:	25,88%
Stickstoff:	10,24%
Wasserstoff:	6,25%
Sauerstoff:	22,66% (aus der Differenz berechnet).
Summe:	100,00%

Hieraus ergibt sich die empirische Formel: $CuClC_6N_2H_{15}O_4$.

Aus diesem atomistischen Verhältnis lässt sich unter Berücksichtigung der Entstehungsweise und der Eigenschaften des Körpers folgende Konstitutionsformel aufstellen:

$$\left[(CH_3)_2{=}C{=}N{-}O{-}Cu\right] \cdot \left[HCl \cdot HO{-}N{=}C{=}(CH_3)_2\right] \cdot 2\,H_2O$$

Der Körper hat demnach eine ähnliche Zusammensetzung, wie die von Tschugaeff dargestellten Metallderivate des α — Dimethylglyoxims. Berechnet man für die obige Formel die prozentische Zusammensetzung des Körpers, so ergibt sich im Vergleich zu den gefundenen Werten folgende Zusammenstellung:

	Berechnet:	Gefunden:
Kupfer:	22,60%	22,19%
Chlor:	12,63%	12,78%
Kohlenstoff:	25,62%	25,88%
Stickstoff:	9,96%	10,24%
Wasserstoff:	6,40%	6,25%
Sauerstoff:	22,79%	22,66%
Summe:	100,00%	100,00%

Die Eigenschaften des Körpers, sowie auch die bei seiner Darstellung beobachteten Erscheinungen lassen sehr wohl einen Schluss auf den Verlauf der Reaktion zu und es soll daher im Folgenden auf denselben näher eingegangen werden.

Wenn Acetoxim auf eine wässerige Kupferchloridlösung einwirkt, so geschieht dies zunächst unter Austritt von Salzsäure nach der Gleichung:

$$Cu\,Cl_2 + 2\,HO-N=C:(CH_3)_2 = Cu\,(ONC\,(CH_3)_2)_2 + 2\,HCl.$$

Bleibt nun die Salzsäure mit dem gebildeten Körper einige Zeit in Berührung, so tritt eine Verseifung des Oximrestes unter Abspaltung von Aceton ein, das durch den Geruch sehr deutlich wahrzunehmen ist. Es gilt dafür die Gleichung:

$$Cu\,(O\,N\,C\,(CH_3)_2)_2 + 2\,H_2O = Cu\,(ONH_2)_2 + 2\,(CH_3)_2\,CO.$$

Ausserdem wirkt aber die vorhandene Salzsäure sofort auf den intermediär gebildeten Kupferhydroxylaminkörper ein, so dass Kupferchlorid zurückgebildet und Hydroxylamin frei gemacht wird,

$$Cu\,(O\,N\,H_2)_2 + 2\,HCl = CuCl_2 + 2\,NH_2OH,$$

womit die Bedingung zur Reduktion des Kupferchlorids gegeben ist, die nach der Gleichung:

$$4\,CuCl_2 + 2\,NH_2OH = 2\,Cu_2Cl_2 + 4\,HCl + N_2O + H_2O$$

verläuft.

Dass eine Reduktion stattfindet, beweist die mit Gasentwicklung verbundene Aufnahme des Oxims, die Entfärbung

der Lösung, der Umstand, dass im Filtrat vom Körper salpetrige Säure nachgewiesen werden konnte, sowie die Tatsache, das Kupferchlorür beim Abkühlen der damit gesättigten salzsauren Lösung teilweise ausgeschieden wurde.

Man erhält also zunächst eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür. Diese reagiert mit Oxim ebenfalls, wie oben angegeben wurde. Die entstehende Salzsäure lagert sich an weiteres Oxim an zu salzsaurem Oxim, das sich wiederum an die Kuprooximverbindung anlagert zu dem Körper $Cu_2\,(O\,N\,C\,(CH_3)_2)_2 \cdot 2(HCl \cdot H\,O\,N \cdot C\,(CH_3)_2)$, der sich zunächst im oximhaltigen, heissen Wasser auflöst und beim Erkalten der Lösung mit 2 Molekülen Wasser auskristallisiert.

Dass die Reaktion zwischen Kupferchlorür und Acetoxim wirklich unter Austritt von Salzsäure stattfindet und dass diese sich mit Oxim vereinigend, sich dann als salzsaures Oxim anlagert, findet eine Stütze durch die bei der langsamen Zersetzung des Körpers zu Tage tretenden Erscheinungen. Bei dieser Zersetzung entsteht Aceton, das durch den Geruch deutlich wahrzunehmen ist. Es muss also eine Zersetzung des Oxims stattgefunden haben. Eine solche wäre aber nicht möglich, wenn das Chlor an das Kupfer gebunden wäre. Leicht erklärt sie sich aber, wenn man bedenkt, dass das salzsaure Oxim ein unbeständiger Körper ist. Durch diese Zersetzung entsteht ausserdem Hydroxylamin, während zugleich Kupferchlorür zurückgebildet wird. Aceton und Hydroxylamin veranlassen das Zerfliessen des Körpers. Das Hydroxylamin wirkt teilweise oxydierend auf das Kupferchlorür ein, so dass Kupferoxychlorid entstehen kann, wodurch die Grünfärbung ihre Erklärung findet, die der Körper bei der langsamen Zersetzung annimmt. Bei der Behandlung des Körpers mit Wasser ist die Verseifung natürlich eine raschere, wobei das kalte Wasser zugleich die bekannte Gelbfärbung des Kupferchlorürs veranlasst. Ein Körper von so leichter Veränderlichkeit, wie der zuletzt beschriebene, eignet sich selbstverständlich ebensowenig für Umsetzungen, wie die beiden vorher beschriebenen komplizierten, ammoniakreichen Doppelverbindungen. Es wurde daher die Arbeit mit diesem Versuch abgeschlossen.

Schlussbetrachtungen.

Durch die ersten in dieser Arbeit niedergelegten Versuche wurde das Verhalten von Kupferoxyd- und Kupferoxydulsalzen gegenüber Hydroxylaminsalzen unter den verschiedensten Versuchsbedingungen eingehend studiert und aufgeklärt. Dabei konnte die Tatsache nachgewiesen werden, dass Hydroxylaminsalze, wenn sie im Ueberschusse vorhanden sind, Kuprosalze vollständig zu Kuprisalzen oxydieren, eine Reaktion, die analog ist mit dem Verhalten der Hydroxylaminsalze gegenüber Ferrosalzen.

Weiterhin konnte bestätigt werden, dass der von Obermaier eingeschlagene Weg, durch Umsetzung von Metalloxychloriden mit Hydroxylaminsalzen zu Hydroxylaminverbindungen zu gelangen, beim Kupfer nicht zum Ziele führt, daher allgemeiner Anwendung nicht fähig ist. Dies scheint namentlich bei solchen Metallen der Fall zu sein, die in ihren Salzen verschiedene Wertigkeitsstufen besitzen, die leicht in einander übergehen können.

Durch die Versuche mit Acetoxim wurde ein Weg gefunden, auf dem es gelingt, zu beweisen, dass bei den Metallhydroxylaminverbindungen das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des Hydroxylamins unter geeigneten Bedingungen durch Metall ersetzbar ist.

Allerdings führte der bisher eingeschlagene Weg nicht zu einfach zusammengesetzten Hydroxylaminkörpern, sondern zunächst zu ähnlichen Verbindungen, wie sie Tschugaeff durch Kombination von Schwermetallsalzen mit α-Glyoximen erhalten hat. Doch lassen die bereits gemachten Erfahrungen mit Sicherheit darauf schliessen, dass den bisher dargestellten

Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallsalzen z. B. $MgCl_2 \cdot 2NH_2OH$ nicht diese Konstitution zukommen dürfte, sondern dass ihnen die Konstitution z. B. $Mg(ONH_3Cl)_2$ zu erteilen ist, dass also in den genannten Verbindungen das Metall an das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe des Hydroxylamins gebunden ist.

Der endgültige Beweis dieser Annahme muss jedoch weiteren, in dieser Richtung hin vorzunehmenden Untersuchungen vorbehalten bleiben.